

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



INTERNATIONAL UNION FOR THE PROTECTION OF PATENT RIGHTS

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00773 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C08J 5/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05826

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE
100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTI-
TUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK
[DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).

[DE/DE]: Asternweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG,
Wei [CN/DE]; 70569 Stuttgart (DE). TANG, Chy-Ming
[DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469 Weinheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION

(54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO₂M and/or POM₂ and/or COM b) sulphinate groups SO₂Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO₂Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_x; -arylene-; -(CH₂)_x-arylene-; CH₂arylene-CH₂-, x=3-12); polymer-SO₂Y-SO₂-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH₂)_x-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO₂Me and the other side (-NHR) with SO₂M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH₂)_x-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO₂Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-polymer.

WO 02/00773 A2 (57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen); a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen; SO₂M und/oder POM₂ und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO₂Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO₂Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_x; -Arylen-; -(CH₂)_x-Arylen-; CH₂Arylen-CH₂-, x=3-12); Polymer-SO₂Y-SO₂-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_x-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO₂Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₂M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgenden Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_x-NHR, die mit SO₂Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-Polymer.

Best Available Copy



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

BESCHREIBUNG

Stand der Technik

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cui, W. Schnurrnberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4.6.1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Materiaux Thermoplastiques Industriels Modifies", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ionenleitfähigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO₃Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprödung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfinatphase und Sulfonatphase verhindert

Beschreibung

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfinatgruppen -SO₂Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen

Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

$(CH_2)_x-NHR$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfonatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzgers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- $-SO_2M$ und/oder POM_2 und/oder $-COM$ ($M=Hal$ (F, Cl, Br, I), OR, NR_2 ; $R=Alkyl$, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer- SO_2-Y-SO_2 -Polymer
 - gegebenenfalls:
 - b) Polymer- $SO_2-Y'-NR-SO_2$ -Polymer
 - c) Polymer- $SO_2-NR-Y''-NR-SO_2$ -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-SO_3M-$, $-PO_3M_2-$, $-COOM$ -Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinen. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP [g]	PSU-SO ₂ Cl [g]	PSU-SO ₂ Li [g]	Vernetzer [ml]	IEC [meq/g]	Quellung [%]	R _{sp} ^{H+} [Ωcm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
wz13	10	1	0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

* 2 SO₂Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

Teil 2 der Anmeldung:**KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN****STAND DER TECHNIK**

Die der vorliegenden Zusatzanmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentstammanmeldung DE10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfinatalkylierung).

Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schicht- und/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffbrennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekoppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7 :

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfinatgruppen SO_2Me (Me= ein oder mehrwertiges Metallkation).
- Sulfochloridgruppen : und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen . . .

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x\text{-NHR}$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauschergruppierungen zu Ionenaustauschergruppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- SO_2M und/oder POM_2 und/oder COM ($\text{M}=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR_2 ; $\text{R}=\text{Alkyl}$, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer- SO_2 -Y- SO_2 -Polymer
 gegebenenfalls:
 - b) Polymer- SO_2 -Y'-NR- SO_2 -Polymer
 - c) Polymer- SO_2 -NR-Y''-NR- SO_2 -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M}-$, $-\text{PO}_3\text{M}_2-$, $-\text{COOM}$ -Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauscherguppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaltefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

Beschreibung des anorganischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelithreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereich von 30 bis 60% Gew..

Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO_4 -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden.

Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström.

Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen.

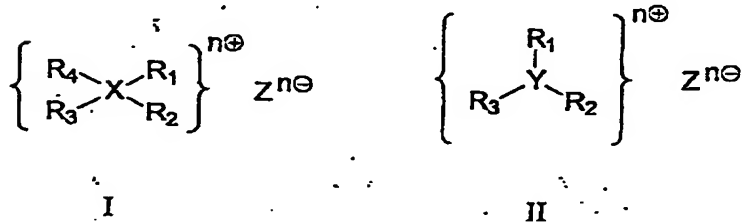
Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

Milliäquivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, *oder Kohlenstoff*

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Fluor, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspensionsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspensionsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspensionsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittels zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat üblicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustauschs entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

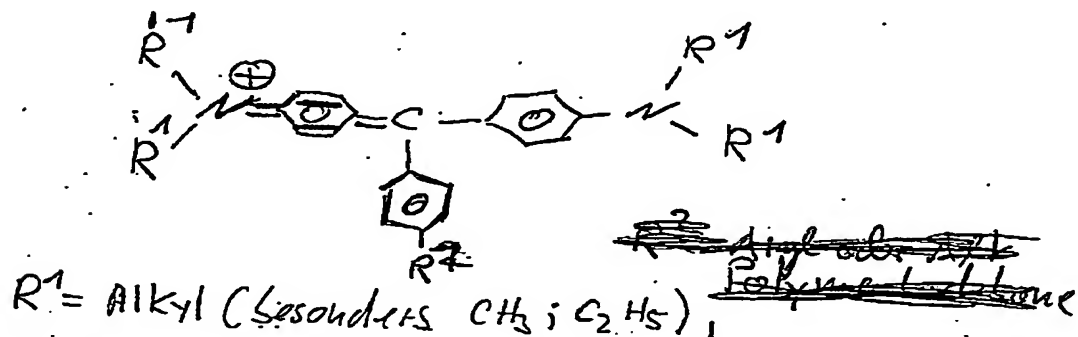
Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen.

Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf.

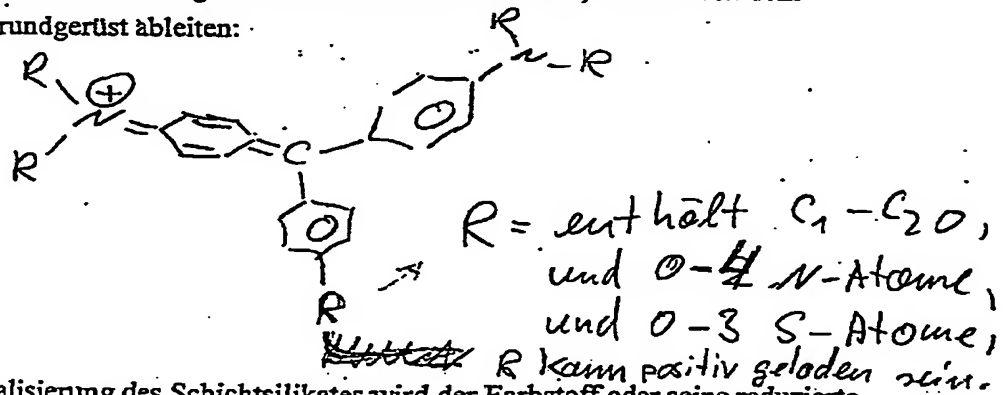
Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspensionsmittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:

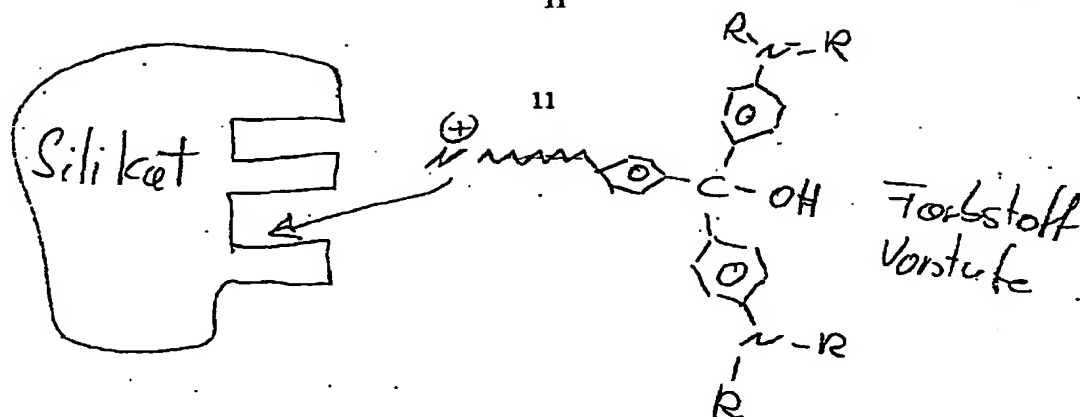


In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgendem Grundgerüst ableiten:

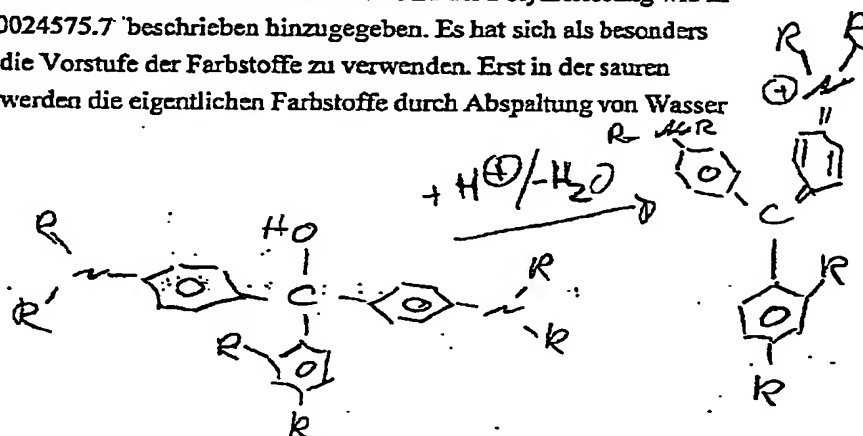


Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befinden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.



Im Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleitung, in den daraus hergestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgetragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfinatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammanmeldung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zwischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid (ZrOCl_2) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phosphorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikat Kornes in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq $\text{SO}_2\text{Cl/g}$) und PSUSO_2Li (IEC=1,95 meq $\text{SO}_2\text{Li/g}$) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

2. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) und mit α,ω -Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

3. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hinzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

ANSPRÜCHE

von Teil 1 = 1002457\$ 1

1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können ($M = \text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR_2 ; $R = \text{Alkyl}$, Hydroxyalkyl, Aryl; ($\text{Me} = \text{H}$, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):

- a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen: SO_2M und/oder POM_2 und/oder COM
- b) Sulfinatgruppen SO_2Me

und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:

- a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO_2Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind ($Y = \text{Vernetzungsbrücke}$, $X = \text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, $Y = (\text{CH}_2)_x$; -Arylen-; $-(\text{CH}_2)_x$ -Arylen-; CH_2 -Arylen- CH_2 -, $x = 3-12$): Polymer- SO_2 -Y- SO_2 -Polymer und/oder

- b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x\text{-NHR}$, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO_2Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO_2M -Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer- SO_2 -(CH_2) $_x$ -NR- SO_2 -Polymer und/oder

- c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x\text{-NHR}$, die mit SO_2Me -Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer- SO_2 -NR-(CH_2) $_x$ -NR- SO_2 -Polymer

2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:

- a) einem Polymer mit wenigstens SO_2M -Gruppen
- b) einem Polymer mit wenigstens SO_2Me -Gruppen

3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO_2M -Gruppen und SO_2Me -Gruppen.

4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenylenether, Polydiphenylphenylenether, Polyphenylensulfide oder Copolymere sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

5. Kovalent und ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenylenether oder andere lithiierbare Polymere.

6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:

$\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x-\text{Hal}$ oder $\text{Hal}-\text{CH}_2-\text{Phenylen}-\text{CH}_2-\text{Hal}$ ($x=3-12$, $\text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO_2M - und/oder POM_2 - und/oder COM -Gruppen des Polymers/der Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenaustauschergruppen SO_3Me und/oder PO_3Me_2 und/oder COOMe ($\text{Me}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen) hydrolysiert werden:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei $T=\text{RT}-95^\circ\text{C}$
- b) in vollentsalztem Wasser bei $T=\text{RT}-95^\circ\text{C}$
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei $T=\text{RT}-95^\circ\text{C}$
- d) in vollentsalztem Wasser bei $T=\text{RT}-95^\circ\text{C}$

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidinon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Rühren in der Polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgast wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umlufttrockner entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm folgendermaßen nachbehandelt wird:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lösung bei $T=RT$ bis $95^{\circ}C$
- b) in vollentsalztem Wasser bei $T=RT$ bis $95^{\circ}C$
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei $T=RT$ bis $95^{\circ}C$
- d) in vollentsalztem Wasser bei $T=RT$ bis $95^{\circ}C$

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

- 9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.
- 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H_2 - oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis $180^{\circ}C$.
- 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in sekundären Batterien
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
- 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

ABBILDUNGEN

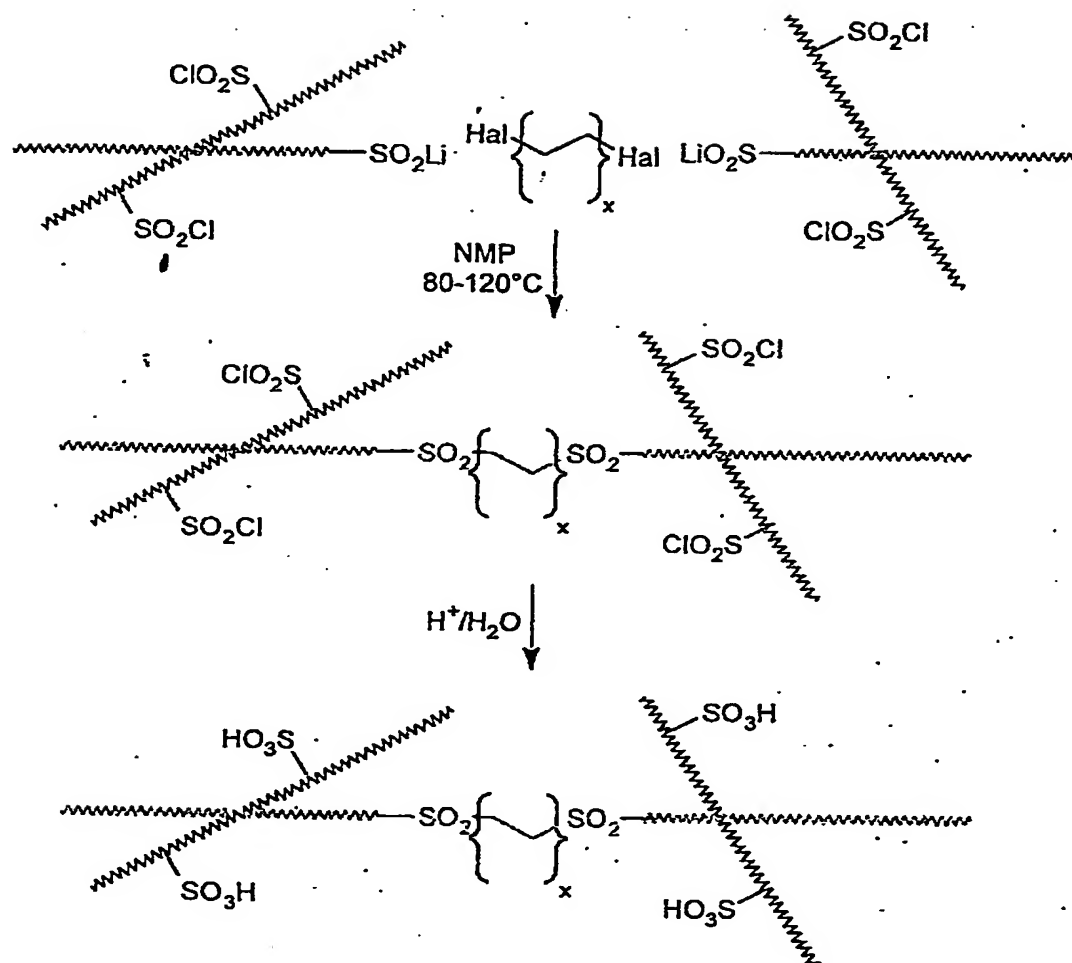


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfinat-Polymersulfochlorid-Blends mit einem α,ω -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Blend

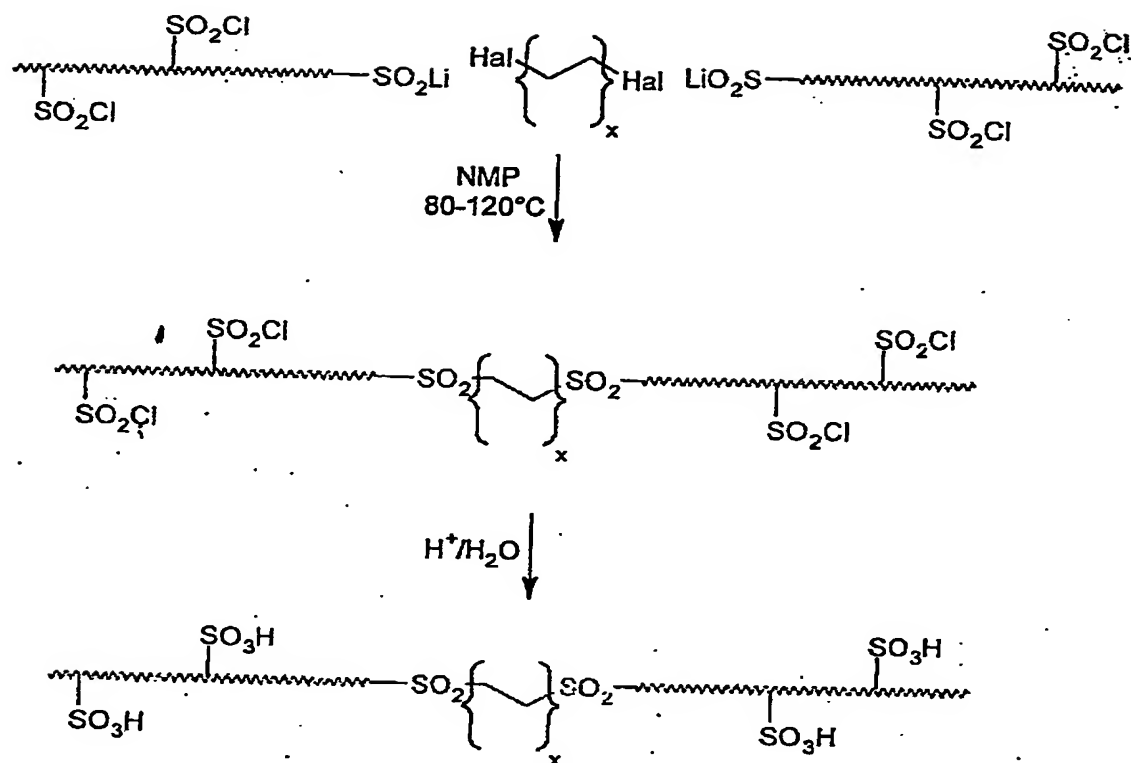


Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfinat- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem α,ω -Dihalogenenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Ionomeren

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/000773 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: C08J 5/22,
H01M 8/10, 2/16, B01D 71/06, H01B 1/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05826

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE
100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK
[DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen
[DE/DE]; Astenweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG,
Wei [CN/DE]; Schwarzwaldstr. 12, 70569 Stuttgart (DE).
TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469
Weinheim (DE). HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg
15, 70619 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION

(54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO₂M and/or POM₂ and/or COM b) sulphinate groups SO₂Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO₂Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_x; -arylene-; -(CH₂)_x-arylene-; CH₂arylene-CH₂, x=3-12): polymer-SO₂Y-SO₂-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH₂)_x-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO₂ME and the other side (-NHR) with SO₂M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH₂)_x-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO₂Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-polymer.

WO 02/000773 A3

(57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal(F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen); a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen: SO₂M und/oder POM₂ und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO₂Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO₂Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_x; -Arylen-; -(CH₂)_x-Arylen-; CH₂Arylen-CH₂, x=3-12): Polymer-SO₂-Y-SO₂-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_x-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO₂Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₂M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_x-NHR, die mit SO₂Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-Polymer.

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

18. Juli 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/05826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/22 H01M8/10 H01M2/16 B01D71/06 H01B1/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J B01D H01M H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ;UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES () 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ;VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-12	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 March 2002		Date of mailing of the international search report 21/03/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05826

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9928292	A	10-06-1999	EP 0968181 A1	05-01-2000
			WO 9928292 A1	10-06-1999
			JP 2002500678 T	08-01-2002
			US 2002009635 A1	24-01-2002
			WO 9940025 A1	12-08-1999
			EP 0971854 A1	19-01-2000
			JP 2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691	A	23-03-2000	AU 5750999 A	03-04-2000
			EP 1112301 A1	04-07-2001
			WO 0015691 A1	23-03-2000
US 5429759	A	04-07-1995	FR 2695131 A1	04-03-1994
			AT 156937 T	15-08-1997
			CA 2105231 A1	02-03-1994
			DE 69313063 D1	18-09-1997
			DE 69313063 T2	11-12-1997
			EP 0591014 A1	06-04-1994
			ES 2105164 T3	16-10-1997
			JP 6196016 A	15-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05826

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/22 H01M8/10 H01M2/16 B01D71/06 H01B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J B01D H01M H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ;UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES () 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ;VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23. März 2000 (2000-03-23) Ansprüche 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4. Juli 1995 (1995-07-04) Ansprüche 1-12	1-28

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

Veröffentlichungen sind in folgenden Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, als solche ist als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *I* Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *I* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer Veröffentlichung im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll (wobei die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie z.B. Priorität))
- *I* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *I* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Battistig, M

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928292 A	10-06-1999	EP 0968181 A1	05-01-2000
		WO 9928292 A1	10-06-1999
		JP 2002500678 T	08-01-2002
		US 2002009635 A1	24-01-2002
		WO 9940025 A1	12-08-1999
		EP 0971854 A1	19-01-2000
		JP 2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691 A	23-03-2000	AU 5750999 A	03-04-2000
		EP 1112301 A1	04-07-2001
		WO 0015691 A1	23-03-2000
US 5429759 A	04-07-1995	FR 2695131 A1	04-03-1994
		AT 156937 T	15-08-1997
		CA 2105231 A1	02-03-1994
		DE 69313063 D1	18-09-1997
		DE 69313063 T2	11-12-1997
		EP 0591014 A1	06-04-1994
		ES 2105164 T3	16-10-1997
		JP 6196016 A	15-07-1994

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/000773 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: C08J 5/22,
H01M 8/10, 2/16, B01D 71/06, H01B 1/12

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen
[DE/DE]; Asterweg 11, 73760 Ostfildern (DE). ZHANG,
Wei [CN/DE]; Schwarzwaldstr. 12, 70569 Stuttgart (DE).
TANG, Chy-Ming [DE/DE]; Hölderlinstrasse 11, 69469
Weinheim (DE). HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg
15, 70619 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05826

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2001 (21.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 24 575.7 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE
100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTI-
TUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK
[DE/DE]; Böblinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION

(54) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which can bear the following functional groups (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions); a) precursors of cation exchange groups: SO₂M and/or POM₂ and/or COM b) sulphinate groups SO₂Me and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di, tri or oligofunctional haloalkanes or haloaromatics, which have been reacted with sulphinate groups SO₂Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane (Y=cross-linking bridges, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_x; -arylene-; -(CH₂)_x-arylene-; CH₂arylene-CH₂-, x=3-12); polymer-SO₂Y-SO₂-polymer and/or b) compounds containing the following groups: Hal-(CH₂)_x-NHR, one side of which (Hal-) has been reacted with sulphinate groups SO₂Me and the other side (-NHR) with SO₂M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH₂)_x-NHR, which have been reacted with sulphinate groups SO₂Me, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer/in the polymer blend/in the polymer membrane: polymer-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-polymer.

WO 02/000773 A3

(57) Zusammenfassung: Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal(F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen); a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen: SO₂M und/oder POM₂ und/oder COM; b) Sulfinatgruppen SO₂Me und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO₂Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH₂)_x; -Arylen-; -(CH₂)_x-Arylen-; CH₂Arylen-CH₂-, x=3-12); Polymer-SO₂-Y-SO₂-Polymer und/oder b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_x-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO₂Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₂M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_x-NHR, die mit SO₂Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-Polymer.

(49) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten Fassung: 13. Februar 2003

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 07/2003 vom 13. Februar 2003,
Section II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Rechercheberichts: 18. Juli 2002

KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

BESCHREIBUNG

Stand der Technik

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Matériaux Thermoplastiques Industriels Modifiés", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ionenleitfähigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO₃Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Versprödung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfinatphase und Sulfonatphase verhindert.

Beschreibung

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfinatgruppen -SO₂Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauscherguppen

Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

$(\text{CH}_2)_x\text{-NHR}$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppierungen zu Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_2\text{M}$ und/oder POM_2 und/oder $-\text{COM}$ ($\text{M}=\text{Hal}$ (F , Cl , Br , I), OR , NR_2 ; $\text{R}=\text{Alkyl}$, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) $\text{Polymer-SO}_2\text{-Y-SO}_2\text{-Polymer}$
gegebenenfalls:
 - b) $\text{Polymer-SO}_2\text{-Y'-NR-SO}_2\text{-Polymer}$
 - c) $\text{Polymer-SO}_2\text{-NR-Y''-NR-SO}_2\text{-Polymer}$

Nach der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M-}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2\text{-}$, $-\text{COOM-}$ Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diiodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP [g]	PSU-SO ₂ Cl [g]	PSU-SO ₂ Li [g]	Vernetzer [ml]	IEC [meq/g]	Quellung [%]	R _{sp} ^{H+} [Ωcm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
wz13	10	1	0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

* 2 SO₂Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

Teil 2 der Anmeldung:**KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN****STAND DER TECHNIK**

Die der vorliegenden Zusatzanmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentstammanmeldung DE10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfinatalkylierung).

Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schicht- und/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffbrennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekoppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7 :

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfinatgruppen SO_2Me (Me= ein oder mehrwertiges Metallkation).
- Sulfochloridgruppen : und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktioneller Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfinatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfohalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauschergruppierungen zu Ionenaustauschergruppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfochloriertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfinat- als auch Sulfochloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- SO_2M und/oder POM_2 und/oder COM ($\text{M}=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR_2 ; $\text{R}=\text{Alkyl}$, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y-SO}_2$ -Polymer
 gegebenenfalls:
 - b) Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y'-NR-SO}_2$ -Polymer
 - c) Polymer- $\text{SO}_2\text{-NR-Y''-NR-SO}_2$ -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M-}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2\text{-}$, $-\text{COOM-}$ Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfinatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfinaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaltefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

Beschreibung des anorganischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluorhectorit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glimmer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.% und speziell von 5 bis 20% Gew..

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelithreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereich von 30 bis 60% Gew..

Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO_4 -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden.

Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Composite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

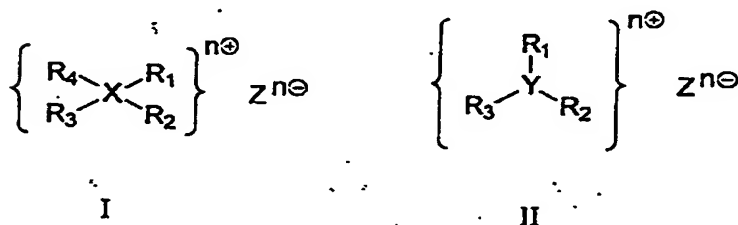
Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen. Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

Milliäquivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumionen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, *oder Kohlenstoff*

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Fluor, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspendierungsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspendierungsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspendierungsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittel zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat üblicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustausch entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann.

Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wäßrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

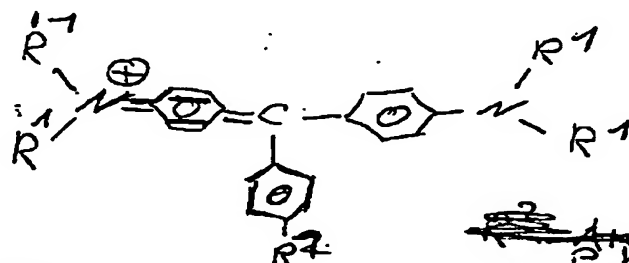
Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen.

Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

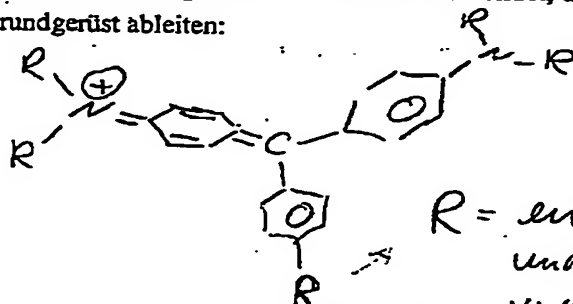
Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspensionsmittel mit den erwähnten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:



$R^1 = \text{Alkyl (besonders } CH_3; C_2H_5)$

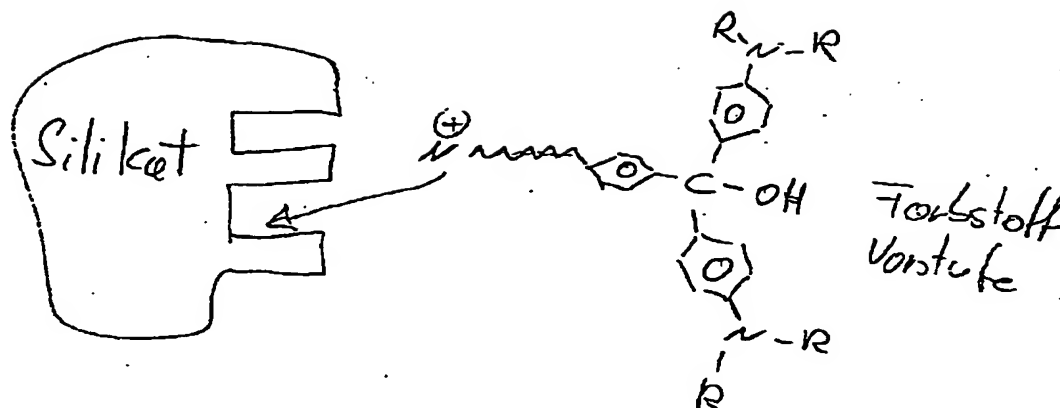
In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgendem Grundgerüst ableiten:



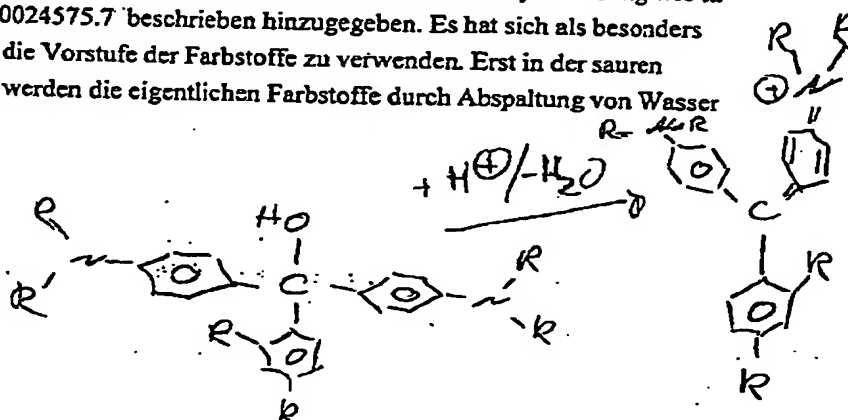
$R = \text{enthält } C_1 - C_{20},$
 und 0-4 N-Atome,
 und 0-3 S-Atome,
~~R kann positiv geladen sein.~~

Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befinden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.



Im Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleitung, in den daraus hergestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenleitung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgetragen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfinatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammanmeldung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobierten

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zwischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid (ZrOCl_2) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phosphorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikat Kornes in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq $\text{SO}_2\text{Cl/g}$) und PSUSO_2Li (IEC=1,95 meq $\text{SO}_2\text{Li/g}$) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

2. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) und mit α,ω -Aminoalkylsulfochlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfochlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

3. Ausführungsbeispiel

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hinzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

ANSPRÜCHE

von Teil 1 = 10024575-1

1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können ($M = \text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR_2 ; $R = \text{Alkyl}$, Hydroxyalkyl, Aryl; ($\text{Me} = \text{H}$, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):
 - a) Vorstufen von Kationenaustauschergruppen: SO_2M und/oder POM_2 und/oder COM
 - b) Sulfinatgruppen SO_2Me
 und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
 - a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfinatgruppen SO_2Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind ($Y = \text{Vernetzungsbrücke}$, $X = \text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, $Y = -(\text{CH}_2)_x-$; -Arylen-; $-(\text{CH}_2)_x$ -Arylen-; CH_2 -Arylen- CH_2 , $x = 3-12$): Polymer- SO_2 -Y- SO_2 -Polymer und/oder
 - b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfinatgruppen SO_2Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO_2M -Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer- SO_2 -(CH_2) $_x$ -NR- SO_2 -Polymer und/oder
 - c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$, die mit SO_2Me -Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer- SO_2 -NR-(CH_2) $_x$ -NR- SO_2 -Polymer
2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
 - a) einem Polymer mit wenigstens SO_2M -Gruppen
 - b) einem Polymer mit wenigstens SO_2Me -Gruppen
3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO_2M -Gruppen und SO_2Me -Gruppen.
4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenylenether, Polydiphenylphenylenether, Polyphenylensulfide oder Copolymere sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

5. Kovalent und ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenylenether oder andere lithierbare Polymere.

6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:

Hal-(CH₂)_x-Hal oder Hal-CH₂-Phenyl-CH₂-Hal (x=3-12, Hal=F, Cl, Br, I).

7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO₂M- und/oder POM₂- und/oder COM-Gruppen des Polymers/der Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenaustauschergruppen SO₃Me und/oder PO₃Me₂ und/oder COOMe (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen) hydrolysiert werden:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT-95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT-95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT-95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT-95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidinon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Rühren in der Polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgast wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umlufttrockner entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm folgendermaßen nachbehandelt wird:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT bis 95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

- 9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischem Weg.
- 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H₂- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
- 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in sekundären Batterien
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
- 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

ANSPRÜCHE

von Teil 2

1. Kovalent vernetzter Komposit oder kovalent vernetzte Komposit-Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren und Gerüst- und/oder Schichtsilikaten.
Die Gerüst- und/oder Schichtsilikate können sowohl funktionalisiert, als auch nicht funktionalisiert vorliegen.
Die Polymere sind gekennzeichnet, dadurch daß sie die folgenden funktionellen Gruppen tragen können ($M = \text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR_2 ; $R = \text{Alkyl}$, Hydroxyalkyl, Aryl; ($\text{Me} = \text{H}$, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumionen):
 - a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen: SO_2M und/oder POM_2 und/oder COM
 - b) Sulfonatgruppen SO_2Me
 und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
 - a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfonatgruppen SO_2Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind ($Y = \text{Vernetzungsbrücke}$, $X = \text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, $Y = (\text{CH}_2)_x$; -Arylen-; $-(\text{CH}_2)_x$ -Arylen-; CH_2 -Arylen- CH_2 -, $x = 3-12$): Polymer- SO_2 -Y- SO_2 -Polymer und/oder
 - b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x\text{-NHR}$, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfonatgruppen SO_2Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO_2M -Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer- SO_2 -(CH_2) $_x$ -NR- SO_2 -Polymer und/oder
 - c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x\text{-NHR}$, die mit SO_2Me -Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer- SO_2 -NR-(CH_2) $_x$ -NR- SO_2 -Polymer
2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
 - a) einem Polymer mit wenigstens SO_2M -Gruppen
 - b) einem Polymer mit wenigstens SO_2Me -Gruppen
3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO_2M -Gruppen und SO_2Me -Gruppen.

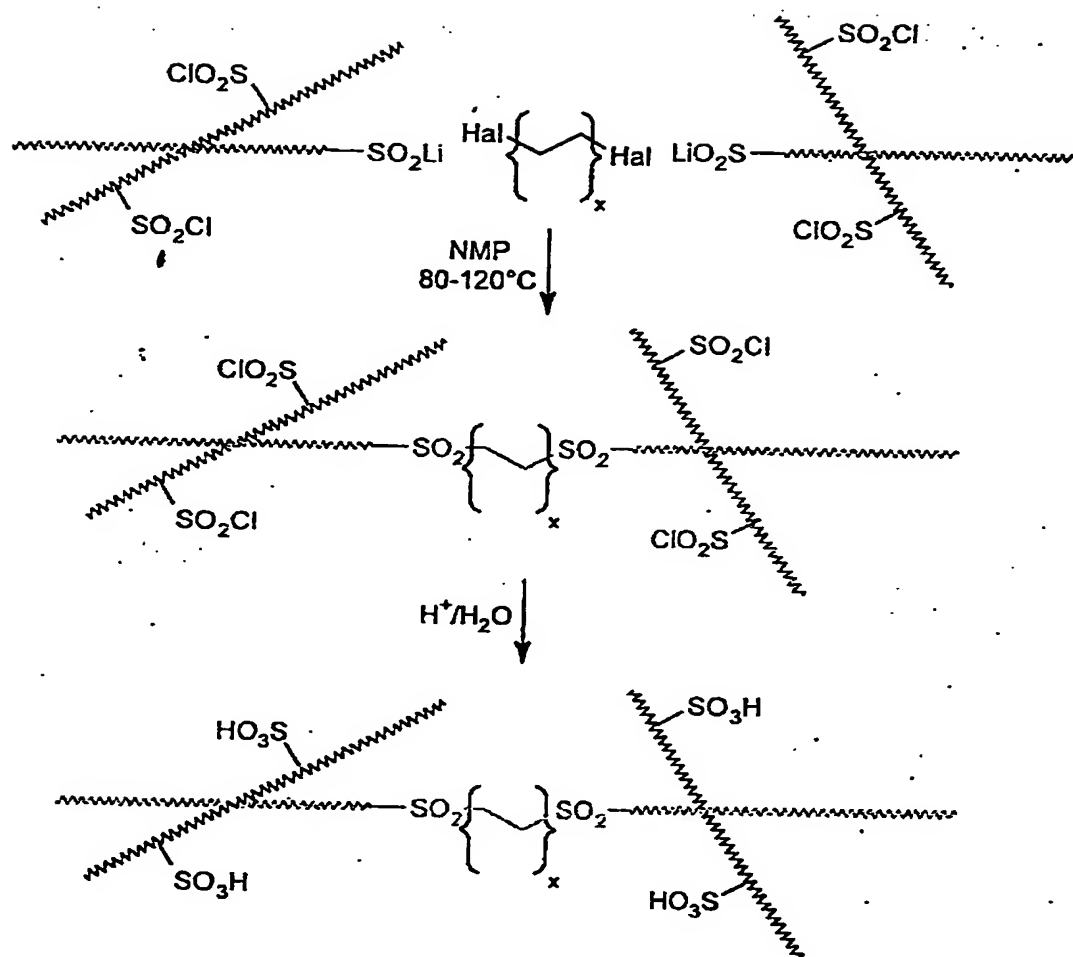


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfinat-Polymersulfochlorid-Blends mit einem α,ω -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Blend

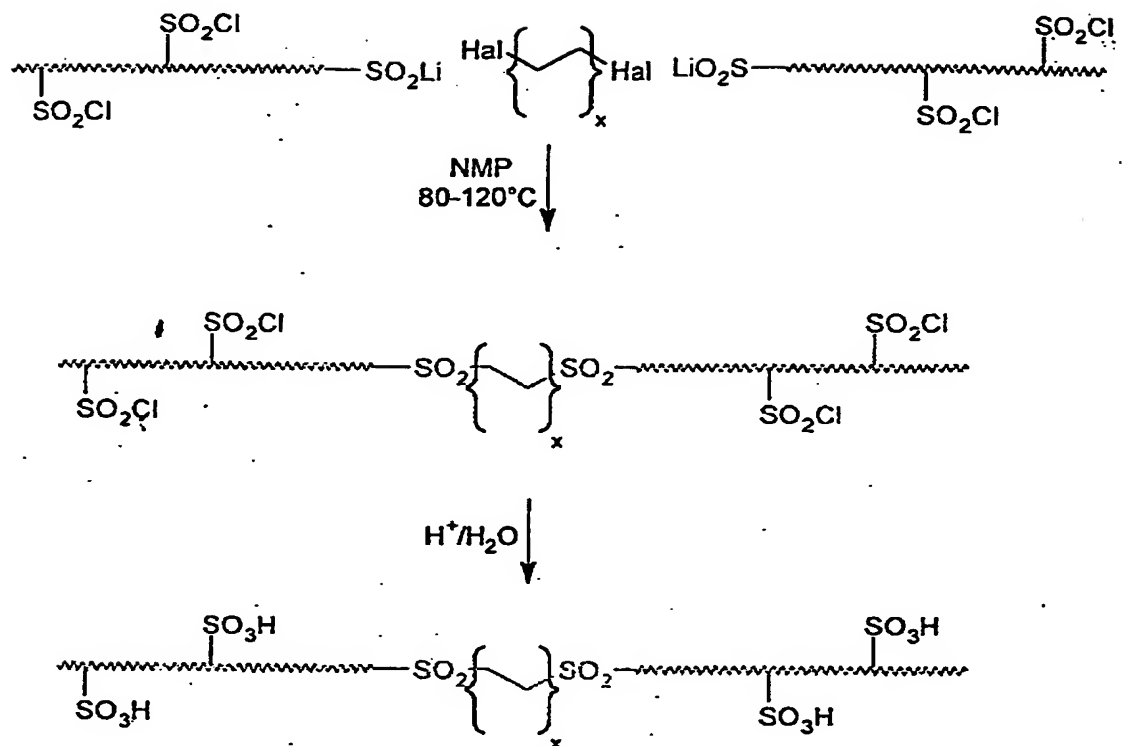


Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfinat- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem α,ω -Dihaloalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Ionomeren

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/05826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/22 H01M8/10 H01M2/16 B01D71/06 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J B01D H01M H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ;UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES () 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ;VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-12	1-28

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2002

Date of mailing of the international search report

21/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5618 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05826

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9928292	A	10-06-1999	EP 0968181 A1	05-01-2000
			WO 9928292 A1	10-06-1999
			JP 2002500678 T	08-01-2002
			US 2002009635 A1	24-01-2002
			WO 9940025 A1	12-08-1999
			EP 0971854 A1	19-01-2000
			JP 2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691	A	23-03-2000	AU 5750999 A	03-04-2000
			EP 1112301 A1	04-07-2001
			WO 0015691 A1	23-03-2000
US 5429759	A	04-07-1995	FR 2695131 A1	04-03-1994
			AT 156937 T	15-08-1997
			CA 2105231 A1	02-03-1994
			DE 69313063 D1	18-09-1997
			DE 69313063 T2	11-12-1997
			EP 0591014 A1	06-04-1994
			ES 2105164 T3	16-10-1997
			JP 6196016 A	15-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05826

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J5/22 H01M8/10 H01M2/16 B01D71/06 H01B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J B01D H01M H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 28292 A (ARMAND MICHEL ; UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES () 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ; VICTREX MFG LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMMISH D) 23. März 2000 (2000-03-23) Ansprüche 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4. Juli 1995 (1995-07-04) Ansprüche 1-12	1-28

☐ Weiter: Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

Die folgenden Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, als ein Beispiel als besonders bedeutsam anzusehen ist

"B" Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"C" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden kann (wie z.B. die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie z.B. Priorität))

"D" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Demonstration, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"E" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"F" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"G" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungstheoretischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"H" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungstheoretischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"I" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 2002

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentstr. 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tlx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Battistig, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int
ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9928292 A	10-06-1999	EP 0968181 A1	05-01-2000
		WO 9928292 A1	10-06-1999
		JP 2002500678 T	08-01-2002
		US 2002009635 A1	24-01-2002
		WO 9940025 A1	12-08-1999
		EP 0971854 A1	19-01-2000
		JP 2001527505 T	25-12-2001
WO 0015691 A	23-03-2000	AU 5750999 A	03-04-2000
		EP 1112301 A1	04-07-2001
		WO 0015691 A1	23-03-2000
US 5429759 A	04-07-1995	FR 2695131 A1	04-03-1994
		AT 156937 T	15-08-1997
		CA 2105231 A1	02-03-1994
		DE 69313063 D1	18-09-1997
		DE 69313063 T2	11-12-1997
		EP 0591014 A1	06-04-1994
		ES 2105164 T3	16-10-1997
		JP 6196016 A	15-07-1994

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2000-516014
(P2000-516014A)

(43) 公表日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テコード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
C 0 8 J 5/22	CF J	C 0 8 J 5/22	CF J
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-528593
(86) (22) 出願日 平成8年3月20日 (1996.3.20)
(85) 翻訳文提出日 平成9年9月18日 (1997.9.18)
(86) 国際出願番号 PCT/US96/03804
(87) 国際公開番号 WO96/29752
(87) 国際公開日 平成8年9月26日 (1996.9.26)
(31) 優先権主張番号 08/407, 146
(32) 優先日 平成7年3月20日 (1995.3.20)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(31) 優先権主張番号 08/412, 791
(32) 優先日 平成7年3月29日 (1995.3.29)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州19898ウィル
ミントン・マーケットストリート1007
(72) 発明者 グロト, ワルサー・グスタフ
アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317-
9204デヤズフォード・バイロンコート4
(72) 発明者 ラジエンドラン, ゴビンダラジユル
アメリカ合衆国デラウェア州19711-5925
ニューアーク・イングリッシュビルディング
パートメント・アパートメントナンバー11
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機充填材含有膜および膜と電極のアセンブリおよびそれを利用した電気化学セル

(57) 【要約】

カチオン交換基を有するポリマーを用いてそれに無機充填材を含有させることで製造したカチオン交換膜 (26) は、直接供給有機燃料 (12)、例えばメタノールなどを利用した燃料電池 (10) で、低下した燃料クロスオーバーを示し、そして無機のプロトン伝導体を用いるとプロトン伝導性が向上する。

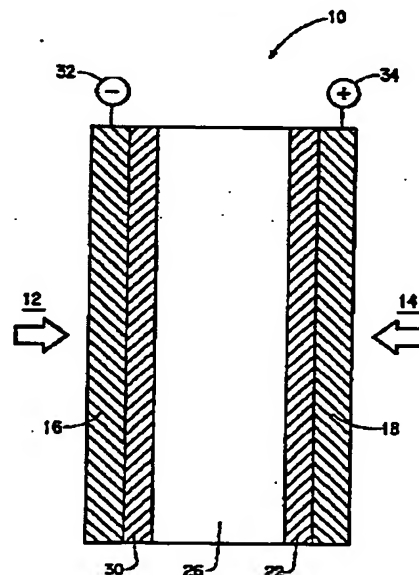


FIG. 1

【特許請求の範囲】

1. カチオン交換基を有するポリマーを含むカチオン交換膜であって、上記ポリマー内に無機充填材が分散しておりそして上記膜の大部分において上記ポリマーが実質的に金属触媒を含有していない膜。
2. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第1項の膜。
3. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される請求の範囲第2項の膜。
4. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および燐酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第2項の膜。
5. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約 10^{-4} S/cm の伝導率を示す請求の範囲第2項の膜。
6. 上記無機充填材が上記膜の約2重量%から約30重量%を構成する請求の範囲第1項の膜。
7. 上記無機充填材が上記膜の約5重量%から約25重量%を構成する請求の範囲第1項の膜。
8. 上記ポリマーの上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第1項の膜。
9. 上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有して高度にフッ素置換されているポリマーである請求の範囲第1項の膜。
10. 上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含んでいて、式 $-(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_3X$ [式中、 R_f および R'_f は、独立して、F、Cl または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a=0, 1$ または 2 であり、そして X は、H、アルカリ金属または NH_4 である] で表される側鎖を有する請求の範囲第9項の膜。
11. カチオン交換基を有するポリマーを含むカチオン交換膜であって、上

記ポリマー内に少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導体が分散している膜。

12. カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含んでいてその表面の少なくとも1つに電極が形成されている膜と電極のアセンブリであって、上記膜の上記ポリマー内に少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導体が分散している膜と電極のアセンブリ。

13. 上記電極が、触媒活性を示す導電性粒子の層を含む請求の範囲第12項の膜と電極のアセンブリ。

14. 上記ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第12項の膜と電極のアセンブリ。

15. カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含んでいてその表面の少なくとも1つに電極が形成されている膜と電極のアセンブリであって、上記電極が、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマーから作られた層を含んでいて、上記結合剤ポリマー内に無機充填材が分散している膜と電極のアセンブリ。

16. 上記膜の上記ポリマーが上記結合剤ポリマーと同じである請求の範囲第15項の膜と電極のアセンブリ。

17. 上記膜の上記ポリマー内に無機充填材が分散している請求の

範囲第15項の膜と電極のアセンブリ。

18. 陽極区分室、陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間に位置していて分離膜および電解質として働くカチオン交換膜を含む電気化学セルであって、上記カチオン交換膜が、カチオン交換基を有するポリマーを含んでいて、上記ポリマー内に、少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す無機のプロトン伝導体が分散している電気化学セル。

19. 陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間に位置していて分離膜および電解質として働く膜を含んでいて直接供給有機燃料で作動する燃料電池であって、上記膜が、カチオン交換基を有するポリマーを含んでいてその中に無機充填材が分散している燃

料電池。

20. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第19項の燃料電池。

21. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される請求の範囲第20項の燃料電池。

22. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および磷酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第20項の燃料電池。

23. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す請求の範囲第20項の燃料電池。

24. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第20項の燃料電池。

料電池。

25. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第20項の燃料電池。

26. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そして上記側鎖が、式 $-(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_2X$ [式中、 R_f および R'_f は、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a=0, 1$ または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属または NH_4^+ である] で表される請求の範囲第25項の燃料電池。

27. 上記陽極または上記陰極の少なくとも1つが、触媒活性を示す導電性粒子の層で形成されていて、それが上記膜の表面に位置している請求の範囲第19項の燃料電池。

28. 該ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第19項の燃料電池。

29. 上記有機燃料がメタノールである請求の範囲第19項の燃料電池。

30. 分散している無機充填材を含有するカチオン交換膜を製造する方法であって、

カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形し、そして

上記膜内に無機充填材をインサイチュール状態で分散させる、ことを含む方法。

31. 上記無機充填材が二酸化チタンであり、そして上記膜内への上記分散を、

式 $(RO)_4Ti$ [式中、Rは炭素原子数が1から4のアルキル基である] で表される1種以上のチタンアルコキサイドを式 $R'OH$ [式中、R'は炭素原子数が1から4のアルキル基である] で表される脂肪族アルコールに溶解させた溶液に上記膜をこの膜が膨潤して膨張するに十分な温度で十分な時間浸漬し、そして

該膜内の該チタンアルコキサイドに水による加水分解を受けさせることで二酸化チタンを生じさせる、
ことで実施する請求の範囲第30項の方法。

32. 上記無機充填材が燐酸水素ジルコニウムであり、そして上記膜内への上記分散を、

ジルコニウムのイオンが入っている水溶液に上記膜を上記溶液が上記膜に浸透するに十分な温度で十分な時間浸漬し、

$(PO_4)^{3-}$ イオンが入っている水溶液に上記膜をこの膜内に燐酸水素ジルコニウムが生じるに十分な温度で十分な時間浸漬する、ことで実施する請求の範囲第30項の方法。

33. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第30項の方法。

34. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第30項の方法。

35. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボ

ーと式 $-(OCF_2CFR_r)_a-OCF_2CFR'_rSO_3X$ [式

中、 R_r および R'_r は、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a=0, 1$ または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属または NH_4 である]で表される側鎖を含む請求の範囲第34項の方法。

36. 上記膜の大部分に金属触媒を実質的に含有させない請求の範囲第30項の方法。

【発明の詳細な説明】

無機充填材含有膜および膜と電極のアセンブリおよびそれを利用した電気化学セル

発明の分野

本発明は、電気化学セル (electrochemical cells) および燃料電池 (fuel cells)、例えば直接供給有機燃料 (direct feed organic fuels)、例えばメタノールなどを利用した燃料電池などで用いるに有用なイオン交換膜および膜と電極のアセンブリ (assemblies) に関する。

発明の背景

多様な公知の電気化学セルは固体ポリマー電解質 (SPE) セルとしばしば呼ばれるセルのカテゴリに入る。SPEセルでは典型的にイオン交換ポリマーの膜が用いられていて、その膜は、陽極と陰極の間の物理的分離膜として働く一方でまた電解質としても働く。SPEセルは、電気化学製品を製造するための電解槽として運転可能であるか或は電気エネルギーを製造するための燃料電池として運転可能である。最もよく知られている燃料電池は、気体状燃料、例えば水素などと気体状酸化剤、通常は高純度の酸素または空気に由来する酸素などで作動する燃料電池、そして直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを用いた燃料電池である。

ある種のSPEセル (数多くの燃料電池が含まれる) にはカチオン交換膜が用いられていて、上記セルを運転する時、その膜を横切ってプロトンが輸送される。このようなセルはしばしばプロトン交換膜 (PEM) セルと呼ばれる。例えば、水素/酸素対を利用したセルでは、陽極の所

で水素分子 (燃料) が酸化を受けることで電子が陽極に供与される一方、陰極の所で酸素 (酸化剤) が還元を受ける時に電子を陰極から受け取る。上記陽極の所で生じた H^+ イオン (プロトン) は、上記膜の中を通過して移動して陰極に到達し、酸素と化合して水が生成する。数多くの燃料電池では、触媒活性を示す導電性粒子の層 (これには通常またポリマー結合剤も含まれている) をプロトン交換膜

上に形成させることで陽極および/または陰極が与えられており、その結果として生じる構造物（時にはまた集電体も含まれる）は膜と電極のアセンブリまたはMEAと呼ばれる。

カチオン交換ポリマー、例えば完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーなどで作られた膜は良好な伝導性と良好な耐化学品性と良好な耐熱性を示すことで、それらを取り替える前の使用寿命が長いことから、それらはMEAおよび電気化学セルで用いるに特に有用であることが確認されている。しかしながら、ある用途、特に高い電流密度で運転される燃料電池の場合には、プロトン伝導性を高くすることが望まれている。

直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを利用した燃料電池の場合に、公知の電池を用いた時に起こる問題は、いわゆる、膜を通る燃料のクロスオーバー（crossover）であった。この用語「クロスオーバー」は、燃料が望ましくなく燃料電池の燃料電極側、即ち陽極側から膜を通して酸素電極、即ち陰極側に移動することを指す。その燃料は、膜を横切って移送された後、蒸発して、循環している酸素の流れの中に入るか、或は酸素電極の所で酸素と反応する。

このように燃料のクロスオーバーが起こると、以下に示す2つの主要な理由で電池の性能が低下する。1番目として、その移送された燃料が

電気化学的に反応するのは不可能であり、従って燃料効率損失の直接的な原因になる（実際に燃料漏れが起こる）。2番目として、その移送された燃料と陰極、即ち酸素電極とが相互作用することで運転ポテンシャル（operating potential）が低下し、従ってその電池全体の電圧が低下する。このように電池の電圧が低下すると、電池の比パワーアウトプット（specific cell power output）が低下しかつまた全体の効率も低下する。従って、燃料電池で用いた時に燃料のクロスオーバー率を低くするカチオン交換膜を提供することが特に望まれている。

発明の要約

本発明は改良カチオン交換膜そしてまたこの膜を利用した膜と電極のアセンブリおよび電気化学セルを提供するものである。本発明に従い、カチオン交換基（

cation exchange groups) を有するポリマーを用いてそれに無機充填材を分散させることでカチオン交換膜を製造する。本発明の好適な1つの形態では、この膜の大部分において、上記ポリマーに金属触媒を実質的に含有させない。上記無機充填材は、好適には無機のプロトン伝導体、より好適には粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される無機のプロトン伝導体である。最も好適には、この無機のプロトン伝導体を二酸化チタン、錫および水素モルデナイト (mordenite)、ジルコニウムの酸化物および磷酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択する。また、上記無機のプロトン伝導体に少なくとも約 10^{-4} S/cm の伝導率を持たせるのも好適である。また、上記無機のプロトン伝導体で該膜の約2重量%から約30重量%を構成させるのも好適であり、最も好適には約

5重量%から約25重量%を構成させる。

上記ポリマーのカチオン交換基を、好適には、スルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択する。本発明の1つの好適な形態では、スルホネートカチオン交換基を有して高度にフッ素置換されているポリマーを用いる。このポリマーに高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含めてそれに式 $-(OCF_2CFR_r)_a-OCF_2CFR'_rSO_3X$ [式中、 R_r および R'_r は、独立して、F、Cl または炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a=0$ 、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属または NH_4 である] で表される側鎖を持たせるのが特に有利であることを見出した。

本発明はまた直接供給有機燃料で作動する燃料電池も提供し、この燃料電池に、陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間の分離膜および電解質として働く膜を含める。この膜にカチオン交換基を有するポリマーを含めてこのポリマー内に無機の充填材を分散させる。好適な有機燃料はメタノールである。

直接供給有機燃料、例えばメタノールなどを利用した燃料電池を本発明の膜を用いて製造すると、メタノール燃料のクロスオーバーが低下することで、電気性

能が向上する。本発明に従って無機のプロトン伝導体の中に分散させた好適な膜は向上したプロトン伝導性を示すことで、本発明の膜を用いて製造した電気化学セル、例えば燃料電池などは向上した電気性能を示す。

また、本発明の膜は、それに無機充填材を添加していることから、向

上した機械的特性を示し、例えば向上した堅さを示す。

本発明はまた膜と電極のアセンブリも提供し、このアセンブリに、カチオン交換基を有するポリマーのカチオン交換膜を含めて、その少なくとも1つの表面に電極を形成させる。この電極に、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマーから作られた層を含める。本発明に従い、この結合剤ポリマー内に無機の充填材を分散させる。

本発明は、また、分散している無機充填材が入っているカチオン交換膜を製造する方法も提供する。本発明に従う方法は、カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形してその膜の中に無機充填材をインサイチュー沈殿 (*in situ precipitation*) で分散させることを含む。本発明に従う方法の好適な形態は、無機のプロトン伝導体である二酸化チタンおよび磷酸水素ジルコニウムを上記膜の中に分散させる場合に有効である。

図の簡単な説明

図1は、本発明に従う膜と電極のアセンブリ (MEA) の構造を示す図式図である。

発明の詳細な説明

膜用ポリマー

カチオン交換基を有するポリマーを用いて本発明に従う膜を製造するが、上記カチオン交換基は、上記膜を横切らせてプロトンを輸送する能力を有する。このカチオン交換基を好適にはスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミド基から成る群から選択する。いろいろな公知カチオン交換ポリマーが使

用可能であり、これらには、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、

スチレンージビニルベンゼン、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンなどのポリマー類およびコポリマー類が含まれ、ここでは、それらにカチオン交換基を導入しておく。本発明の実施で用いるに有用な α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンポリマー類は米国特許第5,422,411号に開示されている。

本発明の好適な形態では、上記ポリマーにポリマーバックボーンとこのバックボーンに結合している側鎖（繰り返す）を含めて、この側鎖にカチオン交換基を持たせる。例えば、1番目のフッ素置換ビニルモノマーと2番目のフッ素置換ビニルモノマー〔これは側にカチオン交換基またはカチオン交換基前駆体、例えばフッ化スルホン基（ $-\text{SO}_2\text{F}$ ）（これに後で加水分解を受けさせることによってそれをスルホン酸基にすることができる）などを有する〕から作られたコポリマー類を用いることができる。使用可能な1番目のモノマー類には、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）およびそれらの混合物が含まれる。使用可能な2番目のモノマー類には、カチオン交換基もしくは前駆体基を有する多様なフッ素置換ビニルエーテル類が含まれる。

本発明に従うポリマーに、好適には、高度にフッ素置換されているポリマーバックボーンを持たせて、イオン交換基をスルホネート基にする。この用語「スルホネート基」は、スルホン酸基またはスルホン酸のアルカリ金属もしくはアンモニウム塩基を指すことを意図したものである。「高度にフッ素置換されている」は、ハロゲン原子と水素原子の全数の

少なくとも90%がフッ素原子であることを意味する。最も好適には、上記ポリマーバックボーンは完全にフッ素置換されている。また、上記側鎖も高度にフッ素置換されているのが好適であり、最も好適には、この側鎖は完全にフッ素置換されている。

本発明で用いるに好適な種類のポリマーは、高度にフッ素置換されている、最も好適には完全にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そしてその側鎖は、式 $-(\text{OCF}_2\text{CFR}_f)_n-\text{OCF}_2\text{CFR}'_f\text{SO}_3\text{X}$ 〔式中、 R_f および R

r は、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、 $a=0, 1$ または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属または NH_4 である]で表される。好適なポリマー類には、例えば米国特許第4,358,545号および4,940,525号に開示されているポリマー類などが含まれる。最も好適にはポリマーにパーフルオロカーボンのバックボーンを含めて上記側鎖を式 $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{X}$ [式中、Xは、H、アルカリ金属または NH_4 である]で表される側鎖にする。この種類のポリマー類は米国特許第3,282,875号に開示されている。

このカチオン交換ポリマーの当量重量 (equivalent weight) を個々の用途の所望に応じて変えることができる。本出願の目的で、1当量のNaOHの中和に要するポリマー (スルホン酸形態) 重量であるとして当量重量を定義する。このポリマーがパーフルオロカーボンのバックボーンを含みそしてその側鎖が $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{X}$ の塩である場合には、当量重量を好適には800-1500、最も好適には900-1200にする。

米国特許第4,358,545号および4,940,525号に開示されているポリマー類の当量重量は、好適にはいくらか低く、例えば600-1300である。

高度にフッ素置換されているポリマーバックボーンとスルホネートイオン交換基を有するポリマーを用いて膜を製造する場合には、その膜の成形を典型的にはフッ化スルホン形態のポリマーを用いて行う、と言うのは、これはこの形態で熱可塑性を示すことから、熱可塑性ポリマーからフィルムを製造する場合に通常用いられる技術を使用することができるからである。また、このポリマーは別の熱可塑性形態であってもよく、例えばこれに $-\text{SO}_2\text{X}$ 基 [ここで、Xは CH_3 、 C_2H_5 または第四級アミンである] を持たせることも可能である。望まれるならば、また、個々のポリマーに適した溶媒を用いてフィルムを溶液から流し込み成形する技術も使用可能である。

フッ化スルホン形態のポリマーからフィルムを成形する場合には、本技術分

野で公知の方法を用いてそれに加水分解を受けさせることで、それをスルホネート形態（時にはイオン形態と呼ぶ）に変化させることができる。例えば、この膜を25重量%のNaOHに約90℃の温度で約16時間浸漬した後に濯ぎ1回当たりの時間を約30から約60分にしてフィルムを90℃の脱イオン水で2回濯ぐことなどで、上記膜に加水分解を受けさせて、それをスルホン酸ナトリウム形態に変化させることができる。別の可能な方法では、アルカリ金属の水酸化物が6-20%と極性有機溶媒、例えばジメチルスルホキサイドなどが5-40%入っている水溶液を用いて、50-100℃における接触時間を少なくとも5分間にした後、濯ぎを10分間行う。加水分解後、望まれるならば、

所望のカチオンを入れた1%塩溶液が入っている浴に上記膜を接触させて別のイオン形態に変化させてもよい、或は酸に接触させて酸形態に変化させてもよく、その後に濯ぎを行ってもよい。この膜を燃料電池で用いる場合には通常これをスルホン酸形態にする。

望まれるならば、この膜は2種類のポリマーから作られた積層膜であってもよく、例えば異なるイオン交換基を有しそして/または異なるイオン交換能力を有していて高度にフッ素置換されている2種類のポリマーから作られた積層膜であってもよい。このような膜は、フィルム2枚を積層させるか或はポリマーの層が2層備わっているフィルムを共押出し加工することで製造可能である。加うるに、2種以上のポリマー類、例えば異なるイオン交換基を有しそして/または異なるイオン交換能力を有していて高度にフッ素置換されている2種以上のポリマー類のブレンド物から上記膜を製造することも可能である。

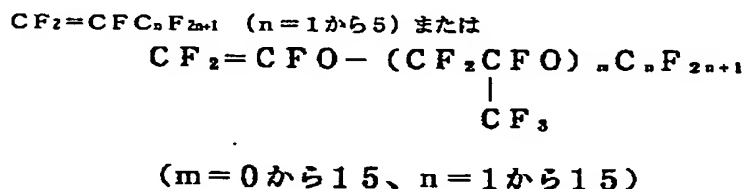
この膜の厚みを個々の電気化学セル用途の所望に応じて変えることができる。典型的には、この膜の厚みを一般に約250 μm 以内、好適には約25 μm から約150 μm の範囲にする。

機械的特性を向上させる目的、コストを下げる目的および/または他の理由で、上記膜に任意に多孔質支持体を含めてもよい。この膜に含める多孔質支持体は幅広い範囲の成分から製造可能である。本発明の多孔質支持体は、炭化水素、例えばポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、上

記材料のコポリマー類などから製造可能である。また、完全ハロゲン置換ポリマー類、例えばポリクロロトリフルオロエチレンなども使用可能である。熱劣化および化学劣化に対する耐性が理由で、好適には、高度にフッ素置換されているポリマー、

最も好適には完全フッ素置換ポリマーから上記支持体を製造する。

多孔質支持体用のポリマーは、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、またはテトラフルオロエチレンと



から作られたコポリマーで出来ている微孔性フィルムであってもよい。支持体層として用いるに適切な微孔性のPTFEフィルムおよびシート材料は公知である。例えば米国特許第3,664,915号には空隙を少なくとも40%有する単軸延伸フィルムが開示されている。米国特許第3,953,566号、3,962,153号および4,187,390号には空隙を少なくとも70%有する多孔質のPTFEフィルムが開示されている。

また、この多孔質支持体は、この上で考察したポリマーの繊維をいろいろな織り、例えば平織り、バスケット織り、からみ織りなどで織ることで製造された生地であってもよい。

このような多孔質支持体を用いて、被膜が外側表面に位置するばかりでなく支持体の内部孔を貫通して分布するように上記支持体をカチオン交換ポリマーで被覆することで膜の製造を行うことができる。これは、含浸条件下で上記支持体のポリマーに損傷を与えずかつ上記カチオン交換ポリマーの薄くて平らな被膜を支持体上に形成させる能力を有する溶媒を用いてカチオン交換ポリマーまたはカチオン交換ポリマー前駆体が

入っている溶液／分散液を上記多孔質支持体に含浸させることで達成可能である。例えば、完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーの被膜を微孔性のPTFE支持体に取り付ける場合には、充分な量の極性有機溶媒と混合した水に上記ポリマーが1-10重量パーセント入っている溶液／分散液を用いることができる。この溶液／分散液を付着させた支持体を乾燥させて膜を形成させる。望まれるならば、上記膜を貫通する大きな流れ（これは含浸後の膜に大きな孔が残存していると起こり得る）が起こらないように、その含浸を受けさせた多孔質支持体の片側または両側に上記イオン交換ポリマーの薄膜を積層させてもよい。

本発明に従う膜に多孔質支持体を含めてもよくそして本明細書の以下により詳細に考察するように無機充填材を含めてもよいが、この膜内に上記カチオン交換ポリマーを連続相として存在させるのが好適である。

無機充填材

幅広く多様な無機充填材を本発明に従う膜内に分散させることができる。この無機充填材は本質的に非伝導性の充填材であってもよく、例えばセシウム、カリウムまたはそれらの混合物を含有するA型ゼオライト類などであってもよい。ゼオライト類は十分に定義された種類の天然に存在するアルミノシリケート材料である。それらを例えばAlan Dyerが "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, " John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1988などに記述している。

この無機充填材は、好適には、上記膜の伝導性を高める能力を有する無機のプロトン伝導体である。無機のプロトン伝導体は公知種類の無機化合物であり、これらはプロトンを輸送する能力を有する。例えばClearfieldがSolid State Ionics 46、35

(1991)の中で特定種の無機プロトン伝導体を考察している。好適な無機プロトン伝導体は粒子状の水和物および骨組状の水和物である。本発明に従う使用では骨組状の水和物が特に好適である。この無機プロトン伝導体の金属イオンを好適にはSn、Sb、Mo、W、TiおよびZrから成る群から選択し、最も好適には上記金属の酸化物および磷酸塩から選択する。特に好適な無機プロトン伝

導体は二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および磷酸塩、およびそれらの混合物である。この無機のプロトン伝導体に好適には少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を持たせる。本出願の目的で、無機プロトン伝導体の伝導率を50%の相対湿度下室温で測定する。

本実施で用いる無機充填材は、典型的には商業的に入手可能であるか、公知技術で合成可能であるか、或は本明細書の以下により詳細に記述するようにそれをインサイチューで調製する。水素モルデナイトは、例えばPQ Corporation、Valley Forge、ペンシルバニアからH⁺モルデナイト粉末として入手可能である。錫モルデナイトは、H. Kundsén他がSolid State Ionics 35、51-55 (1989)の中で記述した手順を用いて水素モルデナイトのイオン交換を行うことで製造可能である。

無機充填材、特に無機のプロトン伝導体を示す溶解度は幅広く多様である。本発明に従う使用では、使用時に無機充填材が上記ポリマーから性能に悪影響を与えるほどの速度で染み出さないように、好適には、意図した用途に合致させるに適切なほど低い溶解度を有する無機充填材を選択すべきである。

本発明のイオン交換膜で用いる無機プロトン伝導体の量を、この膜の

全重量を基準にして好適には約2から約30重量%、より好適には約5から約25重量%の範囲にする。

無機充填材を膜に添加する方法

無機充填材が入っている膜の製造はいろいろな技術を用いて実施可能である。ポリマー前駆体またはイオン形態のポリマーが適切な溶媒に入っている溶液/分散液と無機充填材を混合した後、それをフィルムとして流し込み成形する。また、上記溶液を用いて多孔質支持体に被膜を付着させることで上記膜を形成させることも可能である。熱可塑性ポリマー類、または熱可塑形態になり得るポリマー類、例えばフッ化スルホン形態の完全フッ素置換スルホン酸ポリマー類などを無機充填材と一緒に熔融ブレンドして、その熔融させた混合物から押出し加工でフィルムを加工してもよい。完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマー類の場合にそのフィルムをイオン形態に変化させる加水分解は、この上で考察した如

く実施可能であるが、加水分解中に無機充填材がいくらか除去されることもこの材料が化学的変質を受けることもないように注意を払う必要があり得る。

この無機充填材が水中で十分に低い溶解度を示す場合に好適な本発明に従う膜の製造方法は、この無機充填材を上記膜のポリマー内にインサイチューで沈澱させる方法である。このような方法は、膜をフィルム押出し加工で製造する場合、フィルムを溶液から流し込み成形する場合、或は多孔質支持体の被覆で膜を製造する場合に利用可能である。フィルムの形成を典型的には熱可塑性形態、即ちフッ化スルホン形態で行うポリマー類、例えば完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーなどの場合、水を吸収する能力はイオン形態の方が高いことから、好適には、

その膜に加水分解を受けさせてそれをイオン（スルホネート）形態にした後に沈澱をインサイチューで起こさせる。燃料電池用途の場合には、通常、上記膜をアルカリ金属塩形態から酸（水素イオン）形態に変化させて、その形態をインサイチュー沈澱で使うことができる。

インサイチュー沈澱を、好適には、無機充填材を形成するイオンまたは他の反応体が入っている1つ以上の溶液に上記膜を逐次的に接触させることで達成する。このような手順を用いると、無機充填材が上記膜のポリマー内で沈澱を起こす。この方法の1つの好適な形態では、ジルコニウムのイオンが入っている水溶液、例えば1-5Mの塩化ジルコニル溶液に完全フッ素置換スルホン酸ポリマー（好適には酸形態）の膜をこの膜に上記溶液が浸透するに充分な温度で充分な時間浸漬することにより、磷酸水素ジルコニウム $[Zr(HPO_4)_2]$ の沈澱を上記膜内で起こさせることができる。次に、この膜を $(PO_4)^{3-}$ イオンが入っている水溶液、例えば磷酸が20から90重量パーセント入っている水溶液に、上記膜内に磷酸水素ジルコニウムが生じるに充分な温度で充分な時間浸漬させる。この過程の実施では特殊な条件は全く必要でなく、上記浸漬段階の各々で、室温で2-20時間が適切な時間である。充填材の沈澱が上記膜の表面で起こらないようにする目的で、上記膜をジルコニウム溶液に浸漬した後に膜を水で濯ぐのが望ましい可能性がある。

また好適には、本発明に従う方法を用いて TiO_2 をインサイチュー沈殿で膜のポリマー内に分散させる。膜、好適には酸（水素イオン）形態の膜を用いて出発する本発明に従う方法は、その膜を式 $(RO)_4Ti$ で表されるチタンアルコキサイド類が1種以上入っているアルコール溶液に浸漬することを含む。上記式中、Rは炭素原子数が1から4のア

ルキル基である。上記アルコキシ基は線状基、例えば第一アルコキシ基（例えばプロポキシ）、または第二アルコキシ基、例えばイソプロポキシ基などであってもよく、そして1分子当たり4個存在する基は同じか或は異なってもよい。このチタンアルコキサイド溶液に入っているアルコール溶媒は、式 $R'OH$ [式中、 R' は炭素原子数が1から4のアルキル基である]で表される脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどである。この浸漬を上記膜が膨潤して膨張するに十分な温度で十分な時間継続する。好適には、温度を20-100℃の範囲にし、それに十分な時間は例えば1-30分である。約75℃の温度で約10分間にするのが有効であることを確認した。浸漬後、好適には上記膜の表面を濯いで表面のチタンアルコキサイドを洗い流す。アルコール、例えばチタンアルコキサイド溶液の製造で用いたアルコールなどが浸漬段階後の濯ぎで用いるに有用である。この方法の次の段階は、上記膜内に存在するチタンアルコキサイドに水による加水分解を受けさせる段階である。この膜内に位置するチタンアルコキサイドに加水分解を受けさせる段階は容易に実施可能である。この加水分解は容易なことから特殊な条件を用いる必要は全くない。室温で10分の接触時間が適切であることを確認した。

本発明に従う膜の1つの形態そして本発明に従う好適な膜と電極のアセンブリおよび燃料電池の1つの形態では、上記膜の大部分においてポリマーに金属触媒を実質的に含有させない。公知の膜では、その膜を水素-酸素燃料電池で用いる時にその膜の内部を湿らせる目的で、金属酸化物、例えば SiO_2 および TiO_2 などと一緒に金属触媒、例えば白金、金、パラジウムなどが膜に添加されていた。上記触媒は高価でありかつ

望ましくない影響を引き起こす可能性があり、従って本発明に従う使用では望ましくない。本明細書の以下に説明するように、膜の表面に電極を形成させた、膜と電極のアセンブリには、典型的に、金属触媒を存在させる。ポリマーの大部分に金属触媒を実質的に含有させないは、該膜の内部に存在するポリマーが金属触媒を実質的に含有しないことを意味する。しかしながら、この表現は、膜の表面にか或は表面上に触媒を存在させることを排除することを意図するものでない。

膜と電極のアセンブリおよび電気化学セル

図1を参照して、膜26の表面に電極を形成させた膜電極アセンブリ(MEA)10で本発明に従う膜を有利に用いることができる。燃料電池における使用に関してMEA10を示して記述するが、これは、カチオン交換膜を利用した別の種類の電気化学セルで使用することも可能であり、特にプロトンが膜を横切って輸送される電気化学セルで使用可能である。

この燃料電池では、矢印12で示す燃料源、例えば陽極区分室(示していない)から供給されるメタノール(典型的にはメタノール/水溶液)などと矢印14で示す酸化剤源、例えば陰極区分室(示していない)に供給される空気または酸素などを利用する。膜26は電解質(プロトン交換用)として働きかつ陽極区分室を陰極区分室から分離している。この電池から電流を伝達する目的で、多孔質の陽極電流伝導体16と多孔質の陰極集電体18を設ける。陰極として機能する触媒層22を、膜26の陰極に面する表面と陰極集電体18の間に位置させて、それらに接触させる。陽極として機能する触媒層30を、膜26の陽極に面する表面と陽極電流伝導16の間に位置させて、それらに接触させる。陰極集

電体18を正端子34に電気連結させそして陽極電流伝導体16を負端子32に電気連結させる。

触媒層22および30は、よく知られている触媒活性を示す導電性粒子または材料で作られていてもよく、そして本技術分野でよく知られている方法で製造可能である。この触媒層22は、上記触媒粒子の結合剤として働くポリマーのフィルムとして成形可能である。この結合剤ポリマーは疎水性ポリマー、親水性ポリマーまたは上記ポリマー類の混合物であってもよい。この結合剤ポリマーは、好

適には、カチオン交換基を有するポリマーであり、最も好適には、上記膜で用いたポリマーと同じポリマーである。例えば、完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーの膜と白金触媒を利用したMEAの場合には、また、結合剤ポリマーも完全フッ素置換されているスルホン酸ポリマーであってもよく、そしてその触媒は炭素粒子に支持させた白金触媒であってもよい。触媒層22および30では、この触媒の調節された均一な深さが維持されることを確保する目的で、好適には、上記粒子をポリマー内に均一に分散させ、そして好ましくは、上記触媒層を貫く低い抵抗値の伝導路が形成されるように、高い体積密度で上記粒子をそれに隣接する粒子に接触させる。

上記膜上に形成させる触媒層22および30は、電池内で消費および生産される気体/液体をそれらが容易に透過し得るように、多孔質でなければならない。その平均孔直径を好適には0.01から50 μm 、最も好適には0.1から30 μm の範囲にする。その間隙率を一般に10から99%、好適には10から60%の範囲にする。

好適には、上記膜への被膜取り付けで用いる「インク」、即ち結合剤ポリマーと触媒粒子が入っている溶液を用いて、上記触媒層を形成させ

る。印刷に先立って、上記インクの粘度を好適には1から10²ポイズの範囲、特に約10²ポイズに調節しておく。この粘度は、(i) 粒子サイズを選択するか、(ii) 触媒活性粒子と結合剤の組成を利用するか、(iii) 水の含有量(存在させる場合)を調整するか、或は(iv) 好適には粘度調節剤、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびセルロースなど、およびポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウムおよびポリメチルビニルエーテルなどを添加することなどで調節可能である。

上記インクで被覆すべき膜領域は、上記膜表面の全領域であってもよいが、或はその表面の選択した一部のみであってもよい。この触媒インクを上記膜の表面に付着させる時、適切な如何なる技術も使用可能であり、このような技術には、ナイフまたはブレードを用いた展着、はけ塗り、注ぎ込み、計量バー、噴霧など

が含まれる。望まれるならば、塗布を繰り返して所望の厚みになるまで被膜を積み重ねる。この膜の表面で、触媒材料を必要としない領域には、マスクを付けてもよい、或は上記領域に触媒材料が付着するのを防止する他の手段を取ることでも可能である。この膜に付着させる触媒の所望充填量は前以て決定可能であり、余分な触媒が塗布されないように特定量で触媒材料を上記膜の表面に付着させることができる。好適には、上記膜の表面に触媒粒子を約 0.2 mg/cm^2 から約 20 mg/cm^2 の範囲で付着させる。

この触媒層を上記膜に付着させる特に有利な方法は、スクリーン印刷方法を利用した方法である。メッシュ番号が10から2400、特にメッシュ番号が50から1000で厚みが1から500 μm の範囲のスクリ

ーンを用いるのが好適である。上記電極の厚みが1ミクロンから50ミクロン、特に5ミクロンから15ミクロンの範囲になるようにスクリーンのメッシュおよび厚みを選択しかつインクの粘度を調節するのが好適である。望まれる厚みを得る必要に応じてスクリーン印刷を繰り返してもよい。2から4回の繰り返し (passes)、通常は3回の繰り返して最適な性能が得られることを観察した。好適には、上記インクを塗布した後毎にその電極層を約 50°C から 140°C 、好適には約 75°C に温めることで溶媒を除去する。

所望のサイズと形態を有する電極層を上記イオン交換膜の表面に形成させる目的でスクリーンマスクを用いる。この形態は、好適には、上記電極の形態に合致する印刷パターンである。このスクリーンおよびスクリーンマスク用の物質は、満足される強度を有する如何なる材料であってもよく、例えばスクリーンの場合にはステンレス鋼、ポリ (エチレンテレフタレート) およびナイロンなど、およびスクリーンマスクの場合にはエポキシ樹脂などであってもよい。

触媒被膜形成後、上記電極層とカチオン交換膜とが強力に結合した構造物を得ることができるように、上記膜の表面に上記インクを固着させるのが好適である。圧力、熱、接着剤、結合剤、溶媒、静電などのいずれか1つまたはそれらの組み合わせを用いて上記インクを上記膜の表面に固着させてもよい。このインクを上記膜の表面に固着させる好適な態様では、圧力を用いるか、熱を用いるか、或

は圧力と熱の組み合わせを用いる。好適には、510から51,000kPa（5から500気圧）、最も好適には1,015から10,500kPa（10から100気圧）の圧力下、100℃から300℃、最も好適には150℃から280℃

で、上記電極層を上記膜の表面に押し付ける。

上記触媒層を上記膜に直接印刷する方法に対する代替法は、いわゆる「デカール（decal）」方法である。このような方法では、上記触媒インクを基質に被覆するか、塗装するか、噴霧するか、或はスクリーン印刷した後、その溶媒を除去する。次に、その結果として生じた「デカール」を上記基質から膜表面に移しそして典型的には熱と圧力をかけてそれらを結合させる。

本発明の別の形態に従い、触媒活性を示す導電性粒子とカチオン交換基を有する結合剤ポリマー（この結合剤ポリマーの中に無機充填材を分散させておく）から作られた層を電極に含めた電極と膜のアセンブリを提供する。この上で考察した充填材が上記結合剤ポリマーに添加するに適切であり得る。この結合剤ポリマーは、好適には、上記膜のポリマーと同じである。適切なポリマー類は本特許出願で上に考察したポリマー類である。また、本発明のこのような形態でも、上記膜のポリマーの中に無機の充填材を分散させるのが有利である。

いろいろな方法の1つを用いて上記電極の結合剤ポリマーに無機充填材を添加することができる。1つの方法は、電極用インク調合物に充填材を添加してその調合物を膜に直接塗布してMEAを製造するか或はそれを用いて「デカール」を生じさせた後にそれを上記膜に付着させる方法である。適切な無機充填材をMEAの結合剤ポリマー内に分散させる好適な方法はインサイチュー沈澱方法である。この上に記述した如き充填材を膜に分散させる時に用いたのと同じ工程段階を用いて、MEAに含める電極の結合剤ポリマー内に無機充填材を分散させることができそしてそれと同時に上記膜のポリマーに無機充填材を分散させることがで

きる。同様に、インサイチュー沈澱方法を用いて電極「デカール」の結合剤ポリマー内に無機充填材を分散させることができる。この無機充填材を電極層内に組

み込む時に用いる方法に関係なく、電極層の間隙率が所望レベルに維持されるように充填材の充填率および分布を調整する注意を払うべきである。

陽極集電体16および陰極集電体18は本技術分野で知られる如く構築可能である。これらの構造体は同じか或は異なってもよい。多孔質の陰極集電体18を用いることで、酸素、典型的には空気が触媒層に近付くことができるようにする。同様に、陽極集電体16も多孔質にすることでメタノール/水溶液が近付くことができるようにする。伝導性金属スクリーン、多孔質板または他の材料も使用可能であるが、上記集電体に好適な材料は、伝導性を示す紙、または適切な伝導性と間隙率を示す炭素繊維で作られた布である。典型的には、熱と圧力をかけることで上記集電体をMEAに結合させる。

無機充填材を中に分散させた本発明に従う膜がメタノール重量上昇試験でメタノールを吸収する度合は対照膜のそれよりも低い。同様に、無機のプロトン伝導体を組み込むことに伴ってメタノール移送量が低下することが観察される。上記無機充填材は、有機燃料、例えばメタノールなどが上記膜を貫いて拡散する速度を遅くするか或は拡散を遮断する働きをする疎有機性(organophobic)材料で上記膜内の穴または隙間を満たすことで、その機能を果たすと考えている。加うるに、本発明に従って無機のプロトン伝導体を含有させた好適な膜は、公知の膜に比較して、向上したプロトン伝導性を示す。

本発明に従う膜は、電気化学セル、特に直接供給有機燃料、例えばメ

タノールなどを利用した燃料電池などの如きMEA(ここでは、燃料のクロスオーバーを低くすることが望まれている)で有利に用いられる。また、本膜は向上した機械的特性、例えば堅さなどを有する。

以下に示す実施例で本発明を説明する。

実施例1

この実施例では、デュポン社(E. I. du Pont de Nemours and Company)が商標NAFION[®]の下で販売しているカチオン交換膜のポリマー内に無機のプロトン伝導体である $Zr(HPO_4)_2$ をインサイチュで沈澱させることを説明する。この膜の厚みは5ミル($\sim 125\mu m$)で

あり、この膜は、パーフルオロカーボンのバックボーンを有しそして水素イオン形態において $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3H$ で表される側鎖を有して約1080の当量重量を有するスルホン化パーフルオロカーボンコポリマーから製造した膜である。この膜を約80℃の塩化ジルコニル水溶液 (Aldrich) に約6時間浸漬する。この膜を脱イオン水で2回濯いだ後、燐酸を水で1:1の比率で希釈した希釈液 (希釈した時点で約43重量%) に約12時間浸漬した。この処理を受けさせた膜を最終的に濯いだ後、脱イオン水と一緒にして沸騰させることで、未反応の燐酸を除去した。

Zrの存在に関するX線蛍光分析は1321カウント/秒を示す一方、出発膜は1.9カウント/秒の背景を示す。上記膜を検査することで、Zr(HPO₄)₂含有膜の方が出発膜よりも有意に堅いことが分かった。

室温で乾燥させた膜を更に110℃で約10分間乾燥させる。この乾燥させた膜を脱イオン水に5時間浸漬した後の重量上昇および乾燥メタ

ノール (モレキュラーシーブを入れて貯蔵) に5時間浸漬した後の重量上昇を測定することにより、それが液体を室温 (約23℃) で吸収する度合を測定する。水の場合の重量上昇は20.5%でメタノールの場合の重量上昇は40.0%である。出発膜の相当する重量上昇はそれぞれ22.0%および54.0%である。

沸騰水に約1時間入れることで条件付けした膜に関するイオン (プロトン) 伝導率を、Model SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer [Solartron Instruments, ケーストン、テキサス州] を用いて100%相対湿度で測定した。出発膜の伝導率は0.40 S/cmであったが、Zr(HPO₄)₂含有膜の伝導率は0.64 S/cmである。

メタノールが脱イオン水に10体積%入っている溶液が透過する透過率を、Thwing Albert Co. が製造しているThwing Albert Cupを用いて65℃で測定した。Zr(HPO₄)₂含有膜の場合の透過率は0.0047 g/分・cmでありそして透過した混合物に入っているメタノールの

濃度は5.5体積%である。それとは対照的に、出発膜の場合の透過率は0.0082 g/分・cmでありそして透過した混合物に入っているメタノールの濃度は8.3体積%である。

実施例2

この実施例では、溶液を用いたフィルム流し込み成形で成形した膜の中に無機のプロトン伝導体である錫モルデナイトを分散させることを説明する。

溶媒として水とアルコールを用いて、パーフルオロカーボンのバック

ボーンを有しそして水素イオン形態において $\text{—O—CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{—O—CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ で表される側鎖を有して約1080の当量重量を有するスルホン化パーフルオロカーボンコポリマーが65重量%入っている溶液を調製する。H-モルデナイト[PQ Corp., Valley Forge, PAが商標VALFOR CP 511-13の下で供給している]にカチオン交換を受けさせることで錫モルデナイトを調製する。結果として生じる膜に入っている錫モルデナイトの量が5重量%になるような量で上記錫モルデナイトを上記溶液に加えた後、その溶液をポリテトラフルオロエチレンのシート状基質上に注ぎ込みそしてドクターブレード装置を用いてフィルムの流し込み成形を行う。その結果として生じた膜の色は一般に明褐色でありそしてその厚みは約10-12ミル(250-300 μm)である。

実施例1における使用で記述したのと同じ方法を用いて、上記の結果として生じた膜に関してメタノール重量上昇および水重量上昇の測定を実施する。錫モルデナイトを入れない以外は同じ溶液を用いたフィルム流し込み成形手順で製造した対照膜との比較で水重量-上昇およびメタノール重量上昇を以下の表1に報告する。

表1

	水 (重量%)	メタノール (重量%)
1. 対照	24.0	146.0
2. 5% Sn-モルデナイト	22.5	117.0

また、実施例1に詳述したのと同様にして伝導率の測定も行う。Sn-モルデナ

イト含有膜の場合の伝導率は対照膜のそれと本質的に同じである。

実施例3

この実施例では、実施例1で用いたのと同じカチオン交換膜のポリマー内に無機のプロトン伝導体である二酸化チタンをインサイチューで沈殿させることでそれを膜内に分散させることを説明する。

上記スルホン化パーフルオロカーボンポリマーの片を 54×74 mmに切って(角を切断)、重量が 1.105 gであることを測定した後、 20 mlの1-プロパノールと 5 mlの $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ に浸漬することで水を除去する。次に、これを約 50°C に 10 分間温めた。次に、上記溶液を注ぎ出した。

次に、上記ポリマー片を 5 mlの n -プロパノールと 1.5 mlの $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O})_4\text{Ti}$ から成る混合物に浸漬した。室温で 1 時間後、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O})_4\text{Ti}$ を更に 2.5 ml加えて上記片を更に 1 時間浸漬した。

次に、上記溶液を注ぎ出した後、上記片を室温のメタノールで $1-2$ 秒間濯いだ。次に、この片を 75°C の蒸留水に入れた。上記片はミルク色の堅い片に変化した。 $75-80^\circ\text{C}$ で 10 分後、これを冷水で濯ぎ、それを拭き取った。これを吊して空気中で一晩乾燥させた。最終重量は 1.44 gで、重量が 18% 上昇しており、このことは、 TiO_2 が有意量で充填されたことを示しており、従って燃料電池内でメタノールが移動する度合が低下するであろうことを示唆している。

【図1】

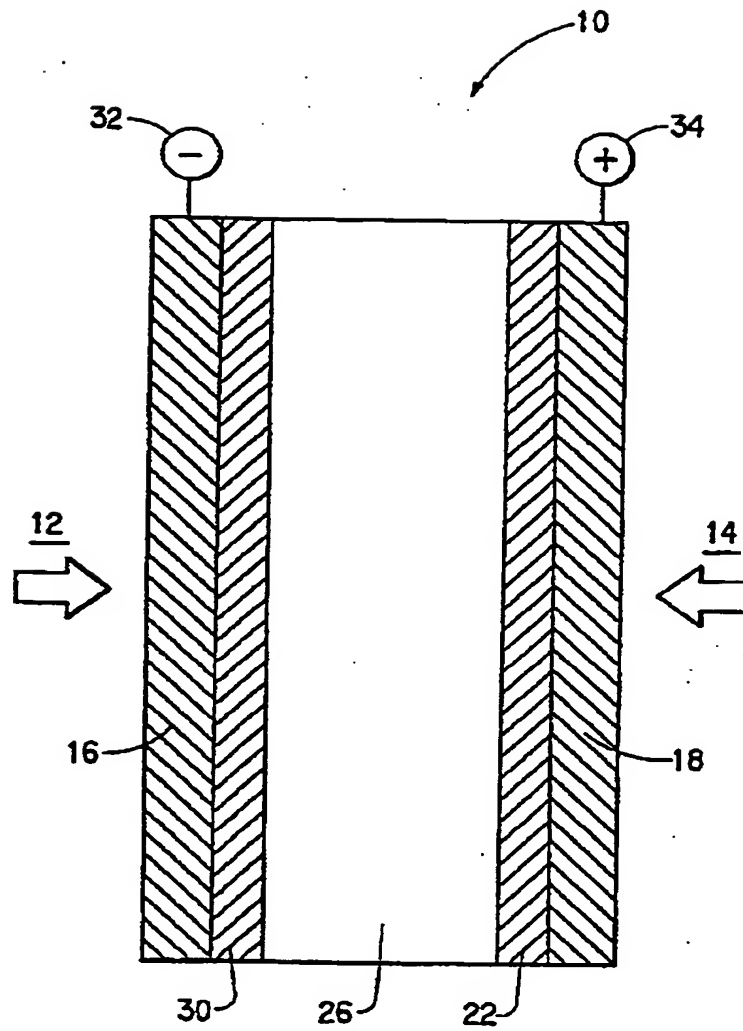


FIG. 1

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成9年4月9日（1997. 4. 9）

【補正内容】

請求の範囲

1. 陽極が入っている陽極区分室、陰極が入っている陰極区分室、および上記陽極区分室と陰極区分室の間に位置していで分離膜および電解質として働く膜を含んでいて直接供給有機燃料で作動する燃料電池であって、上記膜が、カチオン交換基を有するポリマーを含んでいてその中に無機充填材が分散している燃料電池。
2. 上記無機充填材が無機のプロトン伝導体である請求の範囲第1項の燃料電池。
3. 上記無機のプロトン伝導体が粒子状の水和物および骨組状の水和物から成る群から選択される請求の範囲第2項の燃料電池。
4. 上記無機のプロトン伝導体が二酸化チタン、錫および水素モルデナイト、ジルコニウムの酸化物および燐酸塩、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求の範囲第2項の燃料電池。
5. 上記無機のプロトン伝導体が少なくとも約 10^{-4} S/cmの伝導率を示す請求の範囲第2項の燃料電池。
6. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第1項の燃料電池。
7. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第1項の燃料電池。
8. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンを含み、そして上記側鎖が、式-(OCF₂CFR'₁)_a-OCF₂CFR'₁SO₃X [式中、R'₁およびR'₂は、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換アルキル基から選択され、a=0、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属またはNH₄である] で表される請求

の範囲第7項の燃料電池。

9. 上記陽極または上記陰極の少なくとも1つが、触媒活性を示す導電性粒子の層で形成されていて、それが上記膜の表面に位置している請求の範囲第1項の燃料電池。

10. 該ポリマーが上記膜の大部分において実質的に金属触媒を含有していない請求の範囲第1項の燃料電池。

11. 上記有機燃料がメタノールである請求の範囲第1項の燃料電池。

12. 分散している二酸化チタンを含有するカチオン交換膜を製造する方法であって、

カチオン交換基を有するポリマーの膜を成形し、そして

上記膜内に二酸化チタンをインサイチュー沈殿で分散させる、ことを含むが、上記膜内への上記分散を、

式(RO)₄Ti〔式中、Rは炭素原子数が1から4のアルキル基である〕で表される1種以上のチタンアルコキシドを、式R'OH〔式中、R'は炭素原子数が1から4のアルキル基である〕で表される脂肪族アルコールに溶解させた溶液に、上記膜をこの膜が膨潤して膨張するに十分な温度で十分な時間浸漬し、そして

該膜内の該チタンアルコキシドに水による加水分解を受けさせることで二酸化チタンを生じさせる、ことを通して実施する方法。

13. 上記膜の上記ポリマーが有する上記カチオン交換基がスルホネート、カルボキシレート、ホスホネート、イミド、スルホンイミドおよびスルホンアミドから成る群から選択される請求の範囲第12項の方法。

14. 上記膜の上記ポリマーが、スルホネートカチオン交換基を有していて高度にフッ素置換されているポリマーを含む請求の範囲第12項の方法。

15. 上記膜の上記ポリマーが、高度にフッ素置換されている炭素バックボーンと式-(OCF₂CFR_r)_n-OCF₂CFR_r'SO₃X〔式中、R_rおよびR_r'は、独立して、F、Clまたは炭素原子数が1から10の完全フッ素置換ア

ルキル基から選択され、 $a = 0$ 、1または2であり、そしてXは、H、アルカリ金属または NH_4 である]で表される側鎖を含む請求の範囲第12項の方法。

16. 上記膜の大部分に金属触媒を実質的に含有させない請求の範囲第12項の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01H8/18 C08J5/22 H01H8/02 H01M2/16		Exam. Application No. PCT/US 95/03804
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01M C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB.A.1 534 359 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 6 December 1978 see page 1, line 26 - page 2, line 53; claims 1-4; examples 1,7	1-11,18. 30,32-36
X	US.A.4 073 752 (RAMP FLOYD LESTER) 14 February 1978 see column 5, line 52 - line 63; claims 1-3,5; examples 5,7 see abstract	1,2, 8-10,30, 33-36
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 August 1996		Date of making of the international search report 02.03.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2911 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 090 24, Fax (+31-70) 340-3216		Authorized officer D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International Application No. PCT/US 96/03884
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 14, 2 April 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 105217, MURAYAMA NAOMIRO ET AL: "Ion exchanger" XP002010753 see abstract & JP.A,53 123 390 (TOKUYAMA SODA CO) 27 October 1978	1-5,8,9, 18
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 8316 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AH 83-38131K XP002010755 & JP.A,58 042 626 (ASAHI GLASS KK) , 12 March 1983 see abstract	1,6-10
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 2, 11 January 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 9488, SUZUKI NABUKAZU ET AL: "Solid-electrolyte fuel cells" XP002010754 see abstract & JP.A,04 218 267 (TOSHIBA CORP) 7 August 1992	1,2,8,9, 19,20, 24-28
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 084 (E-468), 7 January 1987 & JP.A,61 181078 (HITACHI LTD), 13 August 1986, see abstract	1,19
X	--- AT.B,389 020 (SCHUETZ PETER DIPL ING DR) 10 October 1989 see page 7, line 48 - page 8, line 24; claims 1,2,12,13,17 see page 4, line 1 - line 10	1,6-10, 15-17, 19,24-28
A	--- EP.A,0 600 470 (ASAHI GLASS CO LTD) 8 June 1994 see page 5, line 17 - line 29; claims 1,4	31
X	--- EP.A,0 379 372 (MHB JOINT VENTURE) 25 July 1990 see page 3, line 2 - line 19; claims 1,8,11 see page 4, line 40 - line 54 see page 5, line 41 - line 51 see page 6, line 1 - line 13 --- -/--	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/US 96/03804

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Quotation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP.A,0 286 969 (DEPARTMENT OF ENERGY MINES AND) 30 December 1985 see column 5, line 1 - line 11; claims 1,4 ---	1,2. 18-20
X	DE.A,32 10 096 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 29 September 1983 see page 8, last paragraph; claims 1,6,19 ---	1,2
A	SOLID STATE IONICS, vol. 46, no. 1 / 02, 1 May 1991. pages 169-173, XP000243507 KJAER J: "SOLID STATE ELECTROLYTE MEMBRANES FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS" see abstract ---	4
A	US.A,3 266 940 (PHILIP D. CAESAR) 16 August 1966 see column 2, line 28 - line 45; claim 1 -----	1-4, 19-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

classified on patent family members

International Application No.

PCT/US 95/03884

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-1534359	06-12-78	JP-C- 1154249	33-05-83
		JP-A- 51112783	05-10-76
		JP-B- 57042993	07-09-82
		JP-C- 1232968	29-11-85
		JP-A- 52033588	12-01-77
		JP-B- 58017493	07-04-83
		JP-C- 1170483	17-10-83
		JP-A- 52038997	24-01-77
		JP-B- 58002971	19-01-83
		JP-C- 1156182	15-07-83
		JP-A- 52015487	05-02-77
		JP-B- 57050816	29-10-82
		CA-A- 1084874	02-09-80
		DE-A- 2614958	07-10-76
		FR-A,B 2336010	29-10-76
		SE-A- 7603539	01-10-76
US-A-4073752	14-02-78	AU-B- 1407576	24-11-77
		CA-A- 1848697	13-02-79
		DE-A- 2624203	23-12-76
		JP-A- 52007390	20-01-77
AT-B-389020	10-10-89	NONE	
EP-A-0600470	08-06-94	JP-A- 6263896	20-09-94
		JP-A- 6172557	21-06-94
		JP-A- 6172558	21-06-94
		US-A- 5401408	28-03-95
EP-A-0379372	25-07-90	US-A- 4990413	05-02-91
		DE-D- 69003692	11-11-93
		DE-T- 69003692	11-05-94
		ES-T- 2047838	01-03-94
		JP-A- 2236906	19-09-90
EP-A-0286969	30-12-86	CA-A- 1262041	03-10-89
		JP-A- 62003068	09-01-87
		US-A- 4724191	09-02-88
DE-A-3210096	29-09-83	JP-A- 58169868	06-10-83

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 96/03884

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3266940	16-08-66	NONE	

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
H01M 4/86		H01M 4/86	H
8/02		8/02	E
8/10		8/10	

// C08L 101:02

(31) 優先権主張番号 60/003, 736

(32) 優先日 平成7年9月14日(1995. 9. 14)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, SG, US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-175340

(P2003-175340A)

(43) 公開日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 0 1 J	47/12	B 0 1 J 47/12	A 4 D 0 0 6
B 0 1 D	69/12	B 0 1 D 69/12	5 G 3 0 1
	71/28	71/28	5 H 0 1 8
	71/32	71/32	5 H 0 2 6
	71/80	71/80	

審査請求 有 請求項の数16 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-256633(P2002-256633)

(22) 出願日 平成14年9月2日 (2002.9.2)

(31) 優先権主張番号 2001-54158

(32) 優先日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 399101854

코리아 イン스티テュート 오브 サイ
エンス アンド テクノロジー

大韓民国, ソウル 136-130, スンブク
ク, ハウォルコックドン 39-1

(72) 発明者 ウォン ソン オク

大韓民国 403-777 インチョン市 プビ
ヨンク サンゴクドン ヒョンデ アパー
トメント 311-803

(74) 代理人 100086588

弁理士 安富 康男

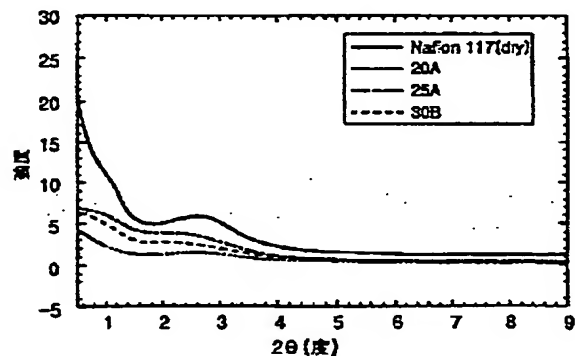
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分離能がある水素イオン交換複合膜、複合溶液、その製造方法及びこれを含む燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は分離能がある水素イオン交換複合膜、複合溶液、その製造方法及びこれを含む燃料電池を提供する。

【解決手段】 本発明によるイオン交換複合膜は、バリエー物質のクレーまたは有機化された有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムに分散されている構造を持っている。このようなイオン交換複合膜は、メタノールを選択的に遮断しながらも水素イオン拡散には大きな低下を示さない。また費用面においても有利な長所を持っている。したがって、本発明のイオン交換複合膜は、メタノールを燃料とする直接メタノール燃料電池に有用に使用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリヤー物質のクレーまたは有機化された有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムに分散されているイオン交換複合膜。

【請求項2】 上記クレーまたは有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムのイオンチャンネルに挿入されていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項3】 上記クレーまたは有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムの表面にコーティングされていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項4】 上記クレーが、葉ろう石-滑石 (pyrophyllite-talc)、モンモリロン石 (smectite) (montmorillonite)、蛭石 (vermiculite)、イライト (illite)、雲母 (mica)、脆雲母グループ (brittle mica group) を含む層状シリケートからなる群から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項5】 上記有機クレーが $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ 、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ 、 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_3\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+)\text{Br}^-$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 及び $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ からなる群から選択される1種以上の有機化剤によって有機化されたことを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項6】 上記イオン伝導性高分子が分子構造内にスルホナート、カルボキシレート、ホスホナート、イミド、スルホンイミドまたはスルホンアミド基を一つ以上持っていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項7】 上記イオン伝導性高分子フィルムがナフイオンまたはSSEBS (sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene) フィルムであることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項8】 上記イオン交換複合膜が常温で $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を持っていることを特徴とする請求項1に記載のイオン交換複合膜。

【請求項9】 a) 既製造されたフィルム形態の膜を溶媒に浸漬して膨潤させて、

b) 上記膨潤された膜をバリヤー物質のクレーまたは有機クレーの分散液に浸漬してクレーまたは有機クレーが分散された膜を得て、

c) 得られた膜をイオン伝導性高分子溶液に浸けて自己形成膜を形成する段階を含む請求項1によるイオン交換複合膜の製造方法。

【請求項10】 上記b) 段階及びc) 段階を繰返し行なうことを特徴とする請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 a) イオン伝導性高分子溶液にクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を得て、

b) 得られた複合溶液を求める最終厚みに合うようにフィルム形態に製造した後、溶媒を揮発させてフィルム形態のイオン交換複合膜を製造する段階を含む請求項1によるイオン交換複合膜の製造方法。

【請求項12】 a) イオン伝導性溶液にクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を得て、

b) 得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態のイオン交換膜上にスプレーコーティングしてイオン交換複合膜を製造する段階を含む請求項1に記載のイオン交換複合膜の製造方法。

【請求項13】 下記のa)、b) 及びc) を含む燃料電池:

a) 陰極を含む陰極部

b) 陽極を含む陽極部、及び

c) 上記陰極部及び陽極部の間に位置して絶縁膜及び電解質膜として作用する請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載のイオン交換複合膜。

【請求項14】 上記燃料電池がメタノールを燃料に使用する直接メタノール燃料電池であることを特徴とする請求項13に記載の燃料電池。

【請求項15】 イオン伝導性高分子溶液にクレーまたは有機クレーが分散された複合溶液。

【請求項16】 上記複合溶液が燃料電池用電極触媒を追加を含むことを特徴とする請求項15に記載の触媒インク製造用複合溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は分離能がある水素イオン交換高分子複合膜に関するものである。特に、燃料電池中メタノールのような液体燃料電池に使用できる水素イオン交換高分子複合膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般的に水素を燃料に使用する高分子電解質燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell: PEMFC) は、エネルギー密度が大きいという長所を持っているが、水素ガスの取扱に相当な注意を必要とし燃料ガスの水素ガスを生産するためにメタンやアルコール等を処理するた

めの燃料改質装置等の附帯設備を必要とする問題点がある。それに比べて液体を直接燃料に使用する液体型燃料電池は水素に比べてエネルギー密度は低い、燃料の取扱が相対的に容易で運転温度が低く、特に、燃料改質装置を必要としないため小型、汎用移動電源に好適なシステムとして知られており、その代表的形態の直接メタノール燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)に関する研究が多く行われている。

【0003】DMFCは、水と混合されたメタノール等の液体を燃料に使用するため燃料の取扱が容易で運転温度が低いため超小型化が可能であり、廃棄時環境公害物質になる1次及び2次バッテリーに代替するための最速動力源として注目を集めている。

【0004】メタノール(またはアルコール)を燃料極(anode)の燃料に使用し、空気を空気極(cathode)の燃料に使用するDMFCは、両極に電気反応を誘導するための触媒を含有し、両極間の水素イオン伝導性高分子膜とで構成されている。メタノールと水は、電気化学的に反応して燃料極で二酸化炭素、水素イオン及び電子を生成する。燃料極で生成された水素イオンは、電解質として作用するイオン交換高分子膜を酸性にしなが空気極に移動するようになる。燃料極で電気化学反応によって燃料から生成された電子は、外部回路に移動し、空気極では電解質を通して移動してきた水素イオン、酸素及び外部回路から供給された電子が電気化学反応によって水を形成する。反応全体としては、メタノールと酸素が反応して水と二酸化炭素を生成することになる。

【0005】DMFCに使用する高分子分離膜は、何よりも水素イオン伝導性が優秀でなければならない、電子伝導性があってはならない。水素イオンの他の他分子(メタノール、水)の移動が少なくなくてはならず、ガス不浸透性、形状安定性、化学的安定性及び機械的強度が大きくなくてはならない。DMFC用高分子膜に使用するのに好適な膜にするためには、イオン伝導度(Ion conductivity)が $1 \sim 5 \times 10^{-2}$ S/cm、面抵抗は $0.2 \sim 2 \Omega \text{cm}^2$ 、運転温度は $80 \sim 120^\circ\text{C}$ で可能でなければならない、メタノール透過率がゼロまたは非常に少なくなくてはならない。

【0006】一般的に今まで使用されているイオン交換高分子膜には、PEMFC用イオン交換膜に使用されている、米国デュボン社のナフィオン(Nafion)の他に、ダウケミカルのXUS、ゴア&アソシエイツのゴア-セレクト、カナダのパラードアドバンストマテリアル社のBAM3G、日本の旭化成社のアシブレックス、旭硝子社のフレミオン、クロリンエンジニアズ社のプロダクトC、徳山曹達社のネオスペーサーF、ドイツのヘキスト等のフッ素系陽イオン膜と最近アルドリッチ社から市販されているダイス-アナリティク社のスルホン化

ポリスチレン-ブロック-ポリ(エチレン-ランダム-ブチレン)-ブロック-ポリスチレン(sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene)(以下、「SSEBS」)がある。その中でも主に大量生産されていて、特にイオン伝導度が優秀なナフィオン膜が現在までDMFC分離膜に最も広く使用されている物質である。

【0007】しかし、既存の水素を燃料に使用する高分子電解質燃料電池に比べて現在まで研究されたDMFCにおける主な問題点としては、燃料のメタノールが燃料極から空気極に高分子膜をそのまま通過してしまうメタノールの「クロスオーバー(crossover)」の問題点と商業的に利用するに値する経済的な高分子膜が全世界的に開発されていない点あげられる。燃料のメタノールは、高分子膜を透過して空気極と相互反応を起こすと、空気極の電位が減少して電池電圧の損失を発生するようになる。それだけではなく、このようなメタノールクロスオーバーは、燃料自体の莫大な損失をもたらしてエネルギー効率を低めるようになる。したがってこのような問題点を解決するDMFC用水素イオン交換膜に対する研究が全世界的に活発に行われている趨勢である。

【0008】メタノールクロスオーバーを解決するための方法としては、金属酸化物を添加するか、複雑な過程を経てお互いに異なったイオン交換能を持った高分子物質を利用して多層膜を製造するか、層間に電極基板(electrode substrate)を添加する研究等が試みられているが、価格面や、効率面において大きな進展が見られなかった(US patent 6, 059, 943; US patent 5, 919, 583, US patent 6, 060, 190)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】DMFC用高分子電解質膜の研究に優先的に考慮されなければならないことは、水素イオン伝導度を維持しながらメタノールを効果的に遮断する方法を探すことである。この問題点を解決するために本発明は従来のメタノール選択性が無いイオン交換膜の問題点を解決した。すなわち、水と水素イオンは膜を通過させるが、メタノールを選択的に分離する選択分離膜を提供することを目的とする。つまり、高分子電解質膜表面や内部にメタノール移動を遮断するバリアー物質を含み、メタノールの拡散経路を妨げて、効果的に塞ぐイオン交換高分子膜を開発することである。

【0010】本発明の他の目的は、既存のフィルム形態のイオン交換膜表面にコーティング可能で、膜の厚みを容易に調節できるバリアー物質を含んだイオン交換複合溶液を提供することである。

【0011】本発明のまた他の目的は、PtやPt-Ruのような触媒と上記のバリアーを含んでいる複合溶液

をイオン交換膜への塗布時に使用する触媒インク製造用溶液を提供することである。

【0012】本発明のまた他の目的は、上記イオン交換複合膜の製造方法を提供することである。

【0013】本発明のまた他の目的は、上記イオン交換複合膜や複合溶液を含む燃料電池を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明による水素イオン交換複合膜は、バリアー物質のクレーまたは有機化された有機クレーがイオン伝導性高分子フィルムに分散されている構造を持っている。このような水素イオン交換複合膜は、燃料のメタノールのようなアルコールを選択的に密く分離膜として優れた性能を発揮できる。つまり、本発明の水素イオン交換複合膜は、電解質膜としての性能を大きく低下させることなくメタノールのクロスオーバー（または透過）を顕著に低めてDMFC用電解質膜として有用に使用できる。

【0015】本明細書で「クレー（または有機クレー）」が高分子フィルムに分散されている」と言うのは、クレー（または有機クレー）が高分子フィルムの表面に分散されている場合を含むと同時に高分子フィルムの一部として高分子フィルムを形成する高分子マトリックス内に分散されている場合を含む。前者の場合には、高分子フィルムをクレー（または有機クレー）が分散されている溶液に浸けるかまたは高分子フィルムにクレーの分散液をスプレー等によってコーティングすることによって得られる。後者の場合は、膨潤された高分子フィルムをクレー（または有機クレー）が分散されている溶液に浸けるかまたは高分子フィルムを形成する高分子溶液にクレー（または有機クレー）を分散させた後にフィルムを製造することによって形成できる。メタノールクロスオーバーを効率的に阻害する為には、フィルム形態の高分子マトリックス内部にクレーが含まれることが好ましく、イオン交換膜のイオンチャンネルにクレーが含まれることがより好ましい。

【0016】本発明でバリアー物質として使用するクレーミネラルは、シリケート層状構造の粘土鉱物で、一

般的にシリケートテトラヒドラル (hydral) シートとアルミナオクタヒドラルシートの組み合わせで成り立っていて、採取場所及び内部の陰電荷量の程度によって、葉ろう石-滑石 (pyrophyllite-talc)、モンモリロン石 (smectite) (montmorillonite)、蛭石 (vermiculite)、イライト (illite)、雲母 (mica)、脆雲母グループ (brittle mica group) 等に分類される。

【0017】クレーは、一般的に内部電荷の平衡を全体的に合わせるためにシリケート層間に交換可能な陽イオンと水分子を含んでいる。一般的に天然クレー (natural clay) の長さは、30~1000nmであり層状間隔が数nmの板形である。この間隔を広げたりクレーの親油性を増大させたりする為にイオン性の官能基と親油性の官能基でできた有機化剤を利用した有機化された有機クレーが有/無機複合剤を製造する時に使用されるが、本発明はこれらの有機化された有機クレーを含む。層間が有機化された有機クレーは、有機物の層間浸透を容易にすると知られている。

【0018】また、クレー内部には一定電荷が存在し層間間隔は、非常に狭いが、水を選択的に伝達促進させる特性があるものと知られている。したがって、クレーまたは有機クレーは、メタノールの移動は阻害するが、クレーミネラル内部の電荷によって水素イオンの伝達には大きく影響を与えない。つまり、層状構造のバリアーが良く分散されている本発明のイオン交換複合膜は、メタノールの透過は低下させるが、イオン伝達媒体の水の移動は、妨害しない効果が得られる。

【0019】クレーミネラルを含んでいる複合イオン交換膜を通過するメタノールの移動経路モデルを図1に示した。

【0020】表1は、結晶性クレーミネラルの分類を示したもので、これはクレーの例示的なものであり、本発明がこれに限定されるものではなく多様なクレーが本発明に応用可能である。

【0021】

【表1】

タイプ	式単位電荷	族	種	化学的変理
1:1	~0	カオリナイト	カオリナイト	
		蛇紋石	ハロイサイト アンチゴライト 温石結	メタハロイサイト (熱水) アメサイト(Fe ²⁺) クロンステダイト
		雲母石-層石	雲母石 滑石	ミネソタアイト
2:1	~0.25-0.8	モンモリロン石	モンモリロン石 サボナイト	バイデライト ノントロナイト ヴォルコンスキー石 ソーコナイト
		蛭石	蛭石	ヘクトライト
		イライト	イライト	
	~1.0	雲母	白雲母 金雲母	ソーダ雲母 麗雲母 リシア雲母 テンワルド雲母
		蛭石	蛭石	
		イライト	イライト	
2:1:1	様々	緑泥石	ドンバサイト スドーアイト 苦土緑泥石 クリノクロル	

【0022】表2は、シリケート層間距離を増加させるために加える有機化剤の例を示したものである。表2の化合物は、有機化剤の例をあげたものであって、本発明

がこれに限定されるものではない。

【0023】

【表2】

化学式	名称
$\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$	塩酸メチルアミン
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	プロピルアミン
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	ブチルアミン
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	オクチルアミン
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	デシルアミン
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	ドデシルアミン
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	ヘキサデシルアミン
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$	オクタデシル(又はステアリル)アミン
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	8-アミノヘキサン酸
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	12-アミノドデカン酸
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$	塩化トリメチルアンモニウム
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}(\text{CH}_3)$	N-メチルオクタデシルアミン
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$	臭化オクタデシルトリメチルアンモニウム
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$	臭化ドデシルトリメチルアンモニウム
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$	臭化ジオクタデシルジメチルアンモニウム
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}^-$	臭化ジメチルベンジル オクタデシルアンモニウム
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$	塩化ビス(2-ヒドロキシエチル)メチル オクタデシルアンモニウム
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+)\text{Br}^-$	1-ヘキサデシルピリジニウムブロマイド
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1, 6-ヘキサメチレンジアミン
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$	1, 12-ドデカレンジアミン

【0024】上述した本発明のクレーミネラルを含むイオン交換複合膜は、多様な方法によって製造できる。その例としては、次の方法があげられる。

【0025】1) 既製造されたフィルム形態のイオン

交換膜にバリアー物質のクレーまたは有機クレーを挿入して製造する方法。

2) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリアー物質のクレーまたは有機クレーを添加

して複合溶液を製造した後、これからイオン交換複合膜を製造する方法。及び、

3) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリアー物質のクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を製造した後、得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態のイオン交換膜上にスプレーコーティングして分離能を持つ薄いイオン交換複合膜を製造する方法。

【0026】以下、これをより詳細に説明する。

1) 既製造されたフィルム形態のイオン交換膜にバリアーを挿入させて製造する方法(図2)。既製造されたフィルム形態の膜を溶かさずに良く膨潤させられる溶媒を選定してフィルム形態のイオン交換膜を溶媒に浸漬して膜を膨潤させる(溶液A)。膜を膨潤させるのに選定された溶媒や、選定された溶媒と相互作用があるものや、または選定された溶媒を一定量含んで選択したバリアー物質を良く分散させられる溶媒を1種以上含んだ混合溶媒にバリアー物質を良く分散させる(溶液B)。膨潤させたイオン伝導性膜をバリアー物質が分散されている溶液(溶液B)に浸漬して一定時間放置する。一定時間経過後、溶液Bに浸漬されていた膜を取出し、浸漬に使用した溶媒で洗った後、0.5~20wt%、好ましくは1.5~2wt%のイオン伝導性溶液(溶液C)に浸して自己形成膜(self assembly membrane)を形成させる。一定時間経過後、上の膜を溶液Bに再び浸漬させた。上の方法を反復する。自己形成膜が形成された膜を空气中に一定時間放置して自己形成薄膜が乾いた後、3次蒸留水に浸しておく。

【0027】本発明で使用したイオン交換フィルム形態の膜は、スルホナート(sulfonate)、カルボキシレート(carboxylate)、ホスホナート(phosphonate)、イミド(imide)そしてスルホンアミド(sulfonamide)のようなイオン伝導性機能基を持っている任意のイオン伝導性高分子単独または2種以上の混合物が使用され、好ましくは、既存のナフィオンのようなフッ素系膜またはSSEBS等のような安定性とイオン伝導性が高い高分子膜が適切である。

【0028】膨潤剤に使用する溶媒は、イオン伝導性高分子膜を溶かさずにこれを膨潤させる溶媒群から1種以上選択する。

【0029】バリアーに使用するクレーは、有機化されたクレーだけではなく有機化されていないクレーを含む群から選ばれた任意の1種以上で構成されるものであり、選択した高分子フィルムを良く膨潤させられる溶媒または混合溶媒に分散されるものを選択する。

【0030】自己形成薄膜製造時に使用される溶液Cは、イオン伝導性特性を持つもので、使用されたイオン伝導性フィルムと同じ組成または、相互作用があるイオ

ン伝導性高分子群から選定する。この方法で得られる複合膜は、少量であるが、層状シリケートによって強度が増加される。

【0031】2) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリアーを加えて複合溶液を製造した後、これからイオン交換複合膜を製造する方法。イオン伝導性高分子溶液を製造して(溶液D)、バリアー物質のクレーがよく分散されている溶液を製造した後(溶液E)、溶液Dに溶液Eを混ぜてよく混合し複合溶液を製造する。本発明で使用したイオン伝導性高分子溶液は、任意のイオン伝導性高分子1種以上から構成され、この目的に合わせるためには、既存のナフィオンのようなフッ素系高分子や、SSEBS等のようなイオン伝導性特性を持つようにスルホン化または燐酸化されたもののように陽イオン交換能を持つイオン等に置換された高分子溶液が適切である。バリアーに使用されるクレーは、有機化されたクレーだけではなく有機化されていないクレーを含む群から選ばれた任意の1種以上で構成されるもので、選択した高分子溶液と相互作用があり、高分子溶液を良く膨潤させられる溶媒に分散するものを選択する。各々使用した溶媒は、選択したクレーを分散させながら合わせてイオン伝導性高分子溶液と相互作用があるものか、それらの混合溶媒から選択する。得られた複合溶液を、求める最終厚みに合うようにフィルム形態に製造した後、溶媒を揮発してフィルム形態のイオン交換複合膜を製造する。

【0032】3) イオン交換膜を形成する物質のイオン伝導性高分子溶液にバリアー物質のクレーまたは有機クレーを添加して複合溶液を製造した後、得られた複合溶液を既製造されたフィルム形態のイオン交換膜上にスプレーコーティングして分離能を持った薄いイオン交換複合膜を製造する方法。

【0033】ここで、既製造されたイオン交換膜の例は、既存の商業化された膜の他にも前述したような膜を使用できる。

【0034】本発明はまた、上記イオン交換複合膜を含む燃料電池に関するものである。上記イオン交換複合膜は陰極を含む陰極部、陽極を含む陽極部の間に位置して電解質膜としての役割と分離膜としての役割を果たす。このような燃料電池に使用できる陰極部及び陽極部は、特別に制限されず、燃料電池分野で広く使用されていたものが応用できる。好ましくは、メタノールを有機燃料に使用する直接メタノール燃料電池に上記イオン交換複合膜が使用できる。

【0035】

【発明の実施の形態】次の実施例は、本発明をより詳細に説明する為のものであって、本発明がこれによって限定されるものではない。

【0036】

【実施例】< 実施例1 > 高い純度のナトリウムモン

モリロナイト (sodium montmorillonite) (Kunipia F, Kunimine Kogyo, Japan; Na_{0.66} (OH)₄ Si_{3.34} Mg_{0.66})₂₀) を 3 次蒸留水によく分散させて 1 wt % 溶液を製造する。

【0037】ナフィオン 117 (DuPont) フィルムを 3 次蒸留水に浸けて膨潤させる。膨潤されたナフィオン 117 フィルムをナトリウムモンモリロナイトに一日浸ける。上のフィルムを取出し 3 次蒸留水でよく洗った後、1 wt % のナフィオン溶液 (アルドリッチ) に 1 時間浸けて自己形成薄膜を作る。上記の膜を再び 1 wt % のナトリウムモンモリロナイト溶液に一日浸けた後、上記の方法で自己形成薄膜を製造する。空气中で 2 時間乾かした後、3 次蒸留水に浸漬させた後、イオン伝導度及びメタノール透過度を測定する。メタノール透過度は、10 wt % のメタノール / 3 次蒸留水溶液を利用して膜を通過したメタノールの量を GC を利用して測定し、その結果を表 3 に示した。下記表 3 から分かるようにイオン伝導度の大きな減少無しにメタノール透過度は減少した。

【0038】

【表 3】

	イオン伝導度 (S/cm)	MeOH 透過度 (10 wt% cm ² /s)
比較例 (Nafion 117)	3.2×10^{-3}	1.95×10^{-4}
実施例 1	3.1×10^{-3}	1.0×10^{-7}

【0039】< 実施例 2~5 > 実施例 1 と同じ方法で色々な有機化されたクレー (Southern クレー、米国) を使用して膜を製造した。この時に使用した溶媒は、水とジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide) (DMSO) 及びトルエンの混合溶媒 (10:90) を使用した。10 wt % メタノールの透過度を測定してその結果を表 4 に示した。イオン伝導度の大きな減少無しにメタノール透過度は減少したか、または透過しなかった。各試料の WAXS 図を図 3 に示した。一般的に Cloisite 6A、15A、20A、25A、30B の層状間隔は、各々 35、6、33、2、24、7、18、6、19、0 Å であり WAXS で示す 2θ 値は、大略 2° ~ 5° である。ナフィオンに入っているクレーミネラル等の 2θ 値は、その角度で表れないものであることを考慮してみると、このような結果は、ナフィオンの特性ピークの低い角度 (angle) に移動したのか、そうでなければ完全に規則的な層間構造をなくしたものと考えられる。つまり、ナフィオンに含浸されたクレー等は、その層間間隔がナフィオンの鎖等によって、層間距離が広げられたのか (intercalation)、シリケート層等が剥離し (exfoliation) ナノ複合体 (nano-c

omposite) が形成されたものであると考えられる。

【0040】

【表 4】

	クレー	イオン伝導度 (S/cm)	MeOH 透過度 (10 wt% cm ² /S)
実施例 2	Cloisite 6A	3.2×10^{-2}	6.6×10^{-7}
実施例 3	Cloisite 20A	3.1×10^{-2}	1.0×10^{-7}
実施例 4	Cloisite 25A	3.2×10^{-2}	透過無し
実施例 5	Cloisite 30B	8.2×10^{-2}	透過無し

【0041】< 実施例 6~10 > 実施例 1 と同じ方法でナフィオン 115 を利用して色々なバリエーション物質を加えて膜を製造し、その結果を表 5 に示した。

【0042】

【表 5】

	クレー	イオン伝導度 (S/cm)	MeOH 透過度 (10 wt% cm ² /S)
比較例 2 (Nafion 115)	-	3.0×10^{-2}	1.50×10^{-8}
実施例 6	Cloisite 6A	3.0×10^{-3}	透過無し
実施例 7	Cloisite 20A	5.2×10^{-3}	2.5×10^{-7}
実施例 8	Cloisite 25A	8.6×10^{-3}	透過無し
実施例 9	Cloisite 30B	4.6×10^{-2}	1.0×10^{-7}
実施例 10	Kunipia F	2.6×10^{-2}	2.7×10^{-7}

【0043】< 実施例 11 > SSEBS 膜を製造後、1 wt % のクレー (DMSO:トルエン 9:1) 溶液に含浸させた後、1 wt % の SSEBS 溶液で自己形成薄膜を形成させた後、膜の特性を測定した (表 6)。

【0044】

【表 6】

	クレー	イオン伝導度 (S/cm)	MeOH 透過度 (10 wt% cm ² /S)
比較例 3	-	1.6×10^{-4}	2.8×10^{-8}
実施例 11	Cloisite 6A	1.6×10^{-2}	1.0×10^{-7}

【0045】< 実施例 12~17 > 実施例 4 と同じ方法で Cloisite 25A の量を変化させながら膜を製造してその特性を調査した (表 7)。

【0046】

【表 7】

	溶液の濃度	イオン伝導度 (S/cm)	MeOH 透過度 (10 wt% cm ² /S)
実施例 12	0.01	3.2×10^{-2}	1.0×10^{-7}
実施例 13	0.1	3.1×10^{-2}	5.7×10^{-8}
実施例 14	1	3.2×10^{-2}	透過無し
実施例 15	3	3.0×10^{-2}	透過無し
実施例 16	5	1.5×10^{-2}	透過無し
実施例 17	10	9.5×10^{-3}	透過無し

【0047】< 実施例 18 > 5 wt % ナフィオン溶液 (アルドリッチ) に Cloisite 25A を 1 wt % 混ぜて複合溶液を製造し、これを利用してフィルム形態

の膜を製造した後、溶媒を揮発させてイオン伝導性膜製造後、その特性を調査した。膜の厚みは $100\mu\text{m}$ で、 $10\text{wt}\%$ のメタノールは透過しなかった。

【0048】＜ 実施例19＞ $5\text{wt}\%$ ナフィオン溶液(アルドリッチ)にCloisite 25Aを $3\text{wt}\%$ 混ぜて膜を製造し、フィルム形態の膜を製造後、溶媒を揮発させてイオン伝導性膜を製造した後、その特性を調査した。膜の厚みは $125\mu\text{m}$ で、 $10\text{wt}\%$ のメタノールは透過しなかった。

【0049】＜ 実施例20＞実施例18と同じ方法で $5\text{wt}\%$ SSEBS溶液(アルドリッチ)を利用して複合溶液を製造後、フィルム形態の膜を製造してその特性を調査した。イオン伝導度は、SSEBSとほとんど差がなくメタノール透過度は10倍減少した。

【0050】＜ 実施例21＞実施例19と同じ方法で $5\text{wt}\%$ SSEBS溶液(アルドリッチ)を利用して複合溶液を製造後、フィルム形態の膜を製造してその特性を調査した。イオン伝導度は、SSEBSに比べて10%減少し、メタノール透過度は15倍減少した。

【0051】＜ 実施例22＞実施例18の溶液をナフィオン115上にスプレー塗布後、乾かした後、膜の特性を調査した。イオン伝導度は変化なく、 $10\text{wt}\%$ メタノールの透過度は21倍減少した。

【0052】＜ 実施例23＞実施例20の溶液を製造されたSSEBS膜上にスプレー塗布後、乾かした

後、膜の特性を調査した。イオン伝導度は変化なく、 $10\text{wt}\%$ メタノールはほとんど透過しなかった。

【0053】

【発明の効果】本発明によるイオン交換複合膜は、メタノールを選択的に遮断しながらも水素イオンの拡散低下は防止でき、また費用面においても有利な長所を持っている。また、本発明から得られたバリアー物質を含んでいるイオン交換高分子複合溶液は、厚み調節可能なイオン交換膜の製造だけではなく、既存の膜の表面コーティング剤及び触媒金属を塗布して製造する燃料電池の単位セル製造時の触媒インク溶液素材に使用するのに好適な効果を持っている。複合溶液かイオン交換膜の薄膜化は携帯用DMFCの大きさ及び重量を減少させる基本的な可能性を提示する。

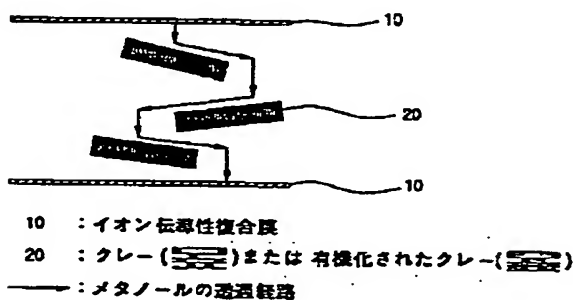
【図面の簡単な説明】

【図1】 バリアーを含んでいるイオン伝導性複合膜のメタノール透過モデルである。

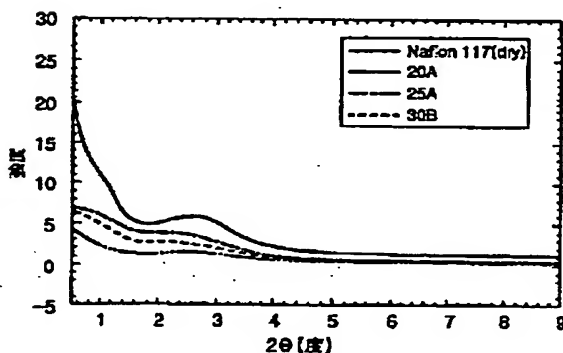
【図2】 本発明の一つの実施例である水素イオン交換複合膜製造時、スルホン基で成り立ったイオンチャネルを持っているナフィオンをモデルにクレミネラルが含まれる複合膜製造方法及び構造を示した説明図である。

【図3】 比較例(Nafion 117)と実施例3～5のWAXS図である。

【図1】

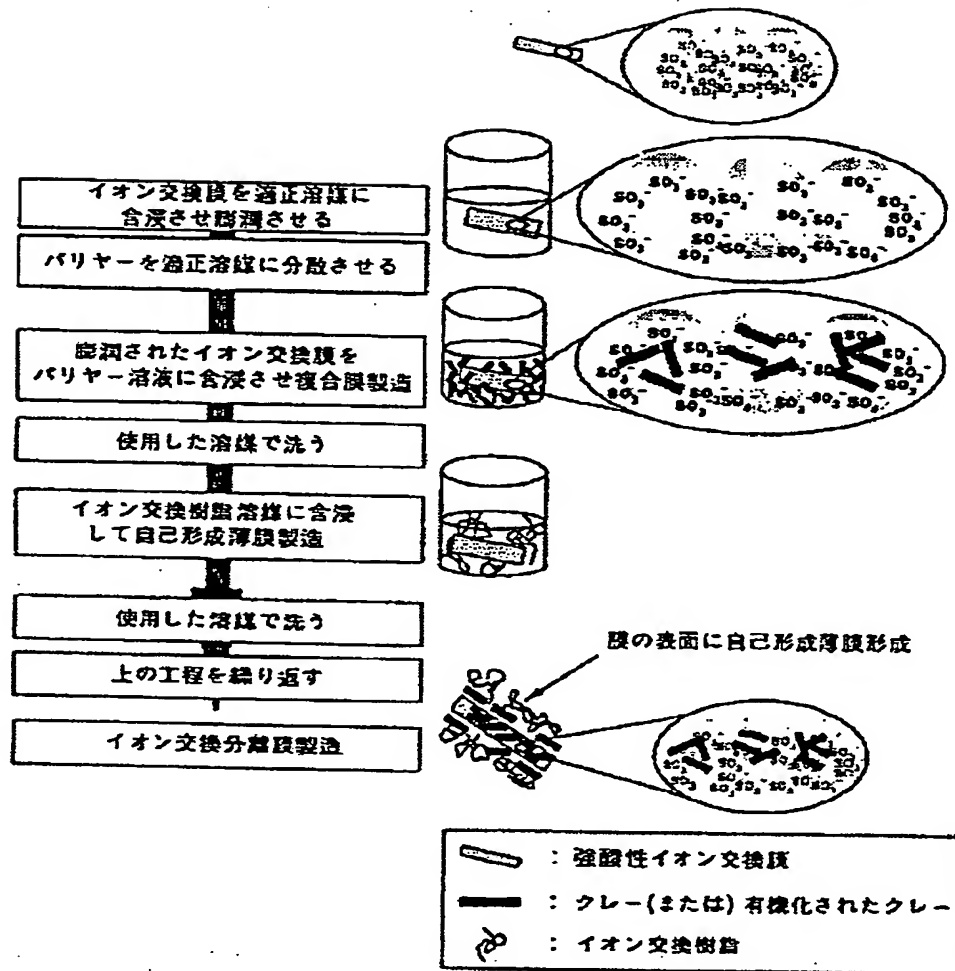


【図3】



【図2】

イオンチャンネル想像図



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

B 01 J 39/20

H 01 B 1/06

H 01 M 4/86

8/02

8/10

識別記号

F I

B 01 J 39/20

H 01 B 1/06

H 01 M 4/86

8/02

8/10

テマード(参考)

A

E

A

B

P

(72)発明者 カン ヨン ス
大韓民国 139-795 ソウル市 ノウォン
グ ジュンゲボンドン ライフ アパート
メント 109-207

(72)発明者 オ イン ファン
大韓民国 139-798 ソウル市 ノウォン
グ ジュンゲボンドン シンアン アパー
トメント 101-803

(72)発明者 ハ フン ヨン
大韓民国 139-893 ソウル市 ノウォン
グ サンゲ1ードン ヒョンデ アパート
メント 202-1408

(72)発明者 チョ サン ウク
大韓民国 130-772 ソウル市 ドンデム
ング ゼギルドン ハンシン アパートメ
ント 105-2002

(72)発明者 ソン ジ ウォン
大韓民国 132-773 ソウル市 ドボン
グ サンムン2ードン サムイクセラミック
アパートメント 114-905

(72)発明者 ジョン ブム ソク
大韓民国 136-130 ソウル市 ソンブッ
グ ハウォルゴクドン カイスト アパー
トメント A-202

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA06 MA13 MB06
MC22X MC24X MC28X MC58
MC74 MC82 MC90 NA17 NA45
NA54 NA61 PB27 PC80
5G301 CA30 CD01 DE10
5H018 AA07 AS07 BB12 DD08 EE03
EE18
5H026 AA08 BB03 CX05 EE11 EE17
EE19 HH06

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502008

(P2004-502008A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F i	テーマコード (参考)
C08G 81/00	C08G 81/00	4D006
B01D 53/22	B01D 53/22	4F071
B01D 61/02	B01D 61/02	4J002
B01D 61/24	B01D 61/24	4J031
B01D 61/36	B01D 61/36	5H026
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 62 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願2002-505894 (P2002-505894)	(71) 出願人 502023815
(36) (22) 出願日	平成13年5月21日 (2001.5.21)	ユニヴェルズイテート ステュットガルト
(85) 翻訳文提出日	平成14年1月21日 (2002.1.21)	ドイツ国 70049 ステュットガルト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/005826	ケブラーシュトラッセ7
(87) 国際公開番号	W02002/000773	(74) 代理人 100072051
(87) 国際公開日	平成14年1月3日 (2002.1.3)	弁理士 杉村 真作
(31) 優先権主張番号	100 24 575.7	(72) 発明者 ヨヒェン ケレス
(32) 優先日	平成12年5月19日 (2000.5.19)	ドイツ国 73760 オストフィルダー
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	ン アスターンヴェーク 11
(31) 優先権主張番号	100 54 233.6	(72) 発明者 ツァン ウェイ
(32) 優先日	平成12年11月2日 (2000.11.2)	ドイツ国 70569 ステュットガルト
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(発明なし)
		(72) 発明者 タン チューミン
		ドイツ国 69469 ヴァインハイム
		ヘルダーリンシュトラッセ 11
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルフィナートアルキル化を介した共有結合架橋ポリマーおよびポリマー膜

(57) 【要約】

本発明は、以下の官能基：(M=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、NR₂；R=アルキル、ヒドロキシアルキル、アリール；(Me=H、Li、Na、K、Cs、または他の金属陽イオンもしくはアンモニウムイオン)：a) 陽イオン交換基の前駆体：SO₂Mおよび/またはPOM₂ および/またはCOM、b) スルフィナート基SO₂Meを有することができ、以下の有機化合物：a) スルフィナート基SO₂Meと反応することにより、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜(Y=架橋)、X=ハロゲン(F、Cl、Br、I)、OR、Y=-(CH₂)_x-；-アリーレン-；-(CH₂)_x-アリーレン-；-(CH₂)_x-アリーレン-(CH₂)_x-、x=3~12)：ポリマー-SO₂-Y-SO₂-ポリマー中に存在する、二官能性、三官能性、またはオリゴ官能性(oligo functional)ハロアルカンまたはハロ芳香族、および/またはb) 一方(ハロゲン)がスルフィナート基SO₂Meと反応し、他方(-NHR)がSO₂M-基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜：ポリマー-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-ポリマー中に存在する、以下の基：ハロゲン-(CH₂)_x-NHRを含む化合物、および/またはc) スルフィナート基SO₂Meと反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜：ポリマー-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-ポリマー中に存在する、以下の基：NHR-(CH₂)_x-NHRを含む化合物を用いて共有結合することができる、1つまたは複数のポリマーからなる共有結合架橋ポリマーまたはポリマー膜に関する。

10

20

【特許請求の範囲】

【請求項1】

任意選択的に以下の官能基：(M=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、NR₂；R=アルキル、ヒドロキシアルキル、アリール；Me=H、Li、Na、K、Cs、または他の金属陽イオンもしくはアンモニウムイオン)：

- a) 陽イオン交換基の前駆体：SO₂Mおよび/またはPOM₂ および/またはCOM、
b) スルフィナート基SO₂Me

を有し、以下の有機化合物：

- a) スルフィナート基SO₂Meと反応することにより、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜(Y=架橋)、X=ハロゲン(F, Cl, Br, I)、OR、Y=-(CH₂)_x-；-アリーレン-；-(CH₂)_x-アリーレン-；-(CH₂)_x-アリーレン-(CH₂)_x-、x=3~12)：ポリマー-SO₂-Y-SO₂-ポリマー中に存在する、二官能性、三官能性、またはオリゴ官能性(oligo functional)ハロアルカンまたはハロ芳香族、および/または

- b) 一方(ハロゲン-)がスルフィナート基SO₂Meと反応し、他方(-NHR)がSO₂M-基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜：ポリマー-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-ポリマー中に存在する、以下の基：ハロゲン-(CH₂)_x-NHRを含む化合物、および/または

- c) SO₂Me基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜：ポリマー-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-ポリマー中に存在する、以下の基：NHR-(CH₂)_x-NHRを含む化合物と共有結合することができ、1つまたは複数のポリマーを含む共有結合架橋ポリマーまたは共有結合架橋ポリマー膜。

【請求項2】

以下のポリマー：

- a) 少なくともSO₂M基を含むポリマー、
b) 少なくともSO₂Me基を含むポリマーから構成されることを特徴とする、請求項1に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【請求項3】

以下の基：SO₂M基およびSO₂Me基を含むポリマーからなることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【請求項4】

官能基を有する基材ポリマーがポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリジフェニルフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、またはこれらの化合物の少なくとも1つを含むコポリマーからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【請求項5】

基材ポリマーとして、以下のポリマー：ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、またはリチウム化することができる他のポリマーが好ましいことを特徴とする、請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の共有結合およびイオン結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【請求項6】

架橋剤としてハロゲン-(CH₂)_x-ハロゲンまたはハロゲン-CH₂-フェニレン-CH₂-ハロゲン(x=3~12、ハロゲン=F、Cl、Br、I)が好ましいことを特徴とする、請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【請求項7】

前記ポリマー／ポリマー（ブレンド）膜の SO_2M 基および／または POM_2 基および／または COM 基が、以下の後処理（硬化）工程：

- a) $T = RT - 95^\circ\text{C}$ での1～50重量%のアルカリ水溶液、
- b) $T = RT - 95^\circ\text{C}$ での完全に脱塩した水、
- c) $T = RT - 95^\circ\text{C}$ での1～50重量%の鉱酸水溶液、
- d) $T = RT - 95^\circ\text{C}$ での完全に脱塩した水、

によって陽イオン交換基 SO_3Me および／または PO_3Me_2 および／または COOMe ($\text{Me} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ 、または他の金属陽イオンまたはアンモニウムイオン)に加水分解されるが、1つまたは複数の前記硬化工程を任意選択的に省略することができることを特徴とする、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

10

【請求項8】

前記ポリマーを N 、 N -ジメチルホルムアミド (DMF)、 N 、 N -ジメチルアセトアミド (DMAc)、 N -メチルピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、またはスルホラン (sulfolane) からなる群から選択される双極性非プロトン性溶媒中に同時または連続して溶解後、架橋剤を添加し、前記架橋剤を攪拌によって前記ポリマー溶液中で均一に分散させ、前記ポリマー溶液を濾過して脱気し、前記ポリマー溶液を薄膜として基板（ガラスプレート、金属プレート、織物、不織布など）上に広げ、前記溶媒を $80 \sim 130^\circ\text{C}$ での加熱または低圧または循環エアドライヤーによって除去し、前記ポリマーフィルムを任意選択的に基板から剥離し、前記ポリマーフィルムを以下の工程：

20

- a) $T = RT - 95^\circ\text{C}$ での1～50重量%のアルカリ水溶液、
- b) $T = RT - 95^\circ\text{C}$ での完全に脱塩した水、
- c) $T = RT - 95^\circ\text{C}$ での1～50重量%の鉱酸水溶液、
- d) $T = RT - 95^\circ\text{C}$ での完全に脱塩した水によって硬化するが、1つまたは複数の前記硬化工程を任意選択的に省略することができることを特徴とする、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の共有結合架橋ポリマー、ポリマーブレンド、またはポリマーブレンド膜の調製法。

【請求項9】

電気化学的経路でエネルギーを産出するために、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

30

【請求項10】

$0 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度での膜燃料電池（水素または直接メタノール型燃料電池）の構成要素としての、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

【請求項11】

化学電池において、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

【請求項12】

二次電池において、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

【請求項13】

電解槽において、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

40

【請求項14】

ガス分離法、浸透気化法、膜抽出、逆浸透法、電気透析法、および拡散透析法などの膜分離工程において、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の膜を使用する方法。

（第2部）

【請求項15】

1つまたは複数のポリマーおよびテクトシリケートおよび／またはフィロシリケートを含み、存在する前記テクトシリケートおよび／またはフィロシリケートは官能基が導入されていても導入されていなくても良く、

前記ポリマーは、以下の官能基 ($\text{M} = \text{ハロゲン} (\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}), \text{OR}, \text{NR}_2$; $\text{R} = \text{アルキル}, \text{ヒドロキシアルキル}, \text{アリール}$; $\text{Me} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ 、また

50

は他の金属陽イオンまたはアンモニウムイオン) :

- a) 陽イオン交換基の前駆体: SO_2M および/または POM_2 および/または COM 、
b) スルフィナート基 SO_2Me

を有することができ、以下の有機化合物:

- a) スルフィナート基 SO_2Me と反応することにより、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜 (Y =架橋)、 X =ハロゲン (F 、 Cl 、 Br 、 I)、 OR 、 $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_x-$; -アリーレン-; $-(\text{CH}_2)_x$ -アリーレン-; $-(\text{CH}_2)$ -アリーレン- (CH_2)-、 $x=3\sim 12$): ポリマー- SO_2 - Y - SO_2 -ポリマー中に存在する、二官能性、三官能性、またはオリゴ官能性 (origofunctional) ハロアルカンまたはハロ芳香族、および/または
b) 一方 (ハロゲン-) がスルフィナート基 SO_2Me と反応し、他方 ($-\text{NHR}$) が SO_2M -基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜: ポリマー- SO_2 -(CH_2) $_x$ - NR - SO_2 -ポリマー中に存在する、以下の基: ハロゲン-(CH_2) $_x$ - NHR を含む化合物、および/または
c) SO_2Me 基と反応することによって、得られた架橋がポリマー/ポリマーブレンド/ポリマー膜: ポリマー- SO_2 - NR -(CH_2) $_x$ - NR - SO_2 -ポリマー中に存在する、以下の基: NHR -(CH_2) $_x$ - NHR を含む化合物と共有結合することができるという点で特徴づけられる、共有結合架橋複合ポリマーまたは共有結合架橋複合ポリマー膜。

【請求項16】

以下のポリマー:

- a) 少なくとも SO_2M 基を含むポリマー、
b) 少なくとも SO_2Me 基を含むポリマーから構成されることを特徴とする、請求項15に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【請求項17】

以下の基: SO_2M 基および SO_2Me 基を含むポリマーからなることを特徴とする、請求項15または請求項16に記載の共有結合架橋ポリマーブレンドまたはポリマーブレンド膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野) 本発明は、スルフィナートアルキル化を介した共有結合架橋ポリマーおよびポリマー膜に関する。

【0002】

(背景技術) 本出願明細書の執筆者は、スルフィナート基を含むポリマー、ポリマーブレンド、およびポリマー (ブレンド) 膜のアルキル化反応に基づく、共有結合架橋アイオノマー膜の新規な調製法を開発した (J. Kerres、W. Cui、W. Schnurnberger: 「Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten」、ドイツ特許第19622337.7号 (出願日: 1996年6月4日)、ドイツ特許庁 (1997)、「Reticulation de Matériaux Thermoplastiques Industriels Modifiés」、1997年3月30付けのフランス特許F9706706号)。共有結合網状構造の利点は、高温でさえも加水分解に耐性を示すことである。上記発明に記載のイオン伝導物質、共有結合架橋ポリマー、およびポリマーブレンドの不利な点は、膜形成におけるスルフィナート基のアルキル化時に疎水性網状構造が形成されることであり、この疎水性網状構造はイオン伝導性ポリマー (ブレンド) 成分 (スルホン化ポリマー: ポリマー- SO_3Me) と部分的に相溶性がないので、不均一なポリマー (ブレンド) 形態になり、機械的安定性が減少し (乾燥により脆化する)、スルフィナート相とスルホネート相が部分的に分離し完全な架橋が阻害される。

【0003】

(発明の開示) 従って、本発明の目的は、共有結合架橋ポリマー (ブレンド) 成分がイオ

ン伝導性ポリマー（ブレンド）成分と十分に相溶している新規の共有結合架橋ポリマー／膜を提供することにある。

【0004】この目的は、請求項1に記載の膜を得ることによって達成される。

さらに、本発明の方法がこの目的に加わる。

それに対して、以下の官能基：

・スルフィナート基—SO₂Me

・スルホクロリド基および／または陽イオン交換基の他の前駆体

を含むポリマーを含むポリマー溶液を調製する。さらに、二官能性またはオリゴ官能性（origofunctional）アルキル化架橋剤（典型的には、 α 、 ω -ジハロアルカン）および任意選択的に第2級ジアミン架橋剤NHR—(CH₂)_x—NHRを、ポリマー溶液に添加する。スルフィナート基のアルキル化および任意選択的にポリマー中に存在するスルホハロゲン基とジアミン架橋剤の第2級アミノ基との反応を介したスルホンアミドの形成により溶媒を蒸発する際に膜を形成する間に共有結合架橋が形成される。膜を形成後に膜を酸性および／または塩基性および／または中性水溶液で後処理する間に、陽イオン交換基の前駆体が加水分解されて陽イオン交換基が形成される。

【0005】本発明の複合物は以下の官能基を有するポリマーからなる。膜調製後で、且つ加水分解前では、

・—SO₂Mおよび／または—POM₂および／または—COM（M=ハロゲン（F、Cl、Br、I）、OR、NR₂；R=アルキル、ヒドロアルキル、アリール）、

架橋：

a) ポリマー—SO₂—Y—SO₂—ポリマー、

b) ポリマー—SO₂—Y'—NR—SO₂—ポリマー、

c) ポリマー—SO₂—NR—Y''—NR—SO₂—ポリマー、

加水分解後では、

・—SO₃M—、—PO₃M₂—、—COOM基、

・上記の架橋。

陽イオン交換ポリマー前駆体との混合物中のスルフィナートポリマーの共有結合架橋により、ブレンド段階でより良好に混合されるので架橋度が高くなり、陽イオン交換ポリマーおよび重合体スルフィナートから作製される共有結合架橋ポリマー（ブレンド）フィルムと比較して得られたポリマーフィルムの機械的安定性はより向上する。ポリマーの網状構造中の陽イオン交換基の前駆体と反応するアミノ基を含む架橋成分の組み込みを制御することにより、機械的特徴がさらに改良される。

【0006】

（実施例）本発明を、以下の2つの実施例でさらに詳細に例示する。使用した成分の重量／体積を、表1に示す。

【0007】膜調製の説明。スルホクロル化PSU Udel（商標名）（ICE=1.8 meq SO₂Cl/g）およびPSUSO₂Li（ICE=1.95 meq SO₂Li/g）（ポリマーの構造については図2を参照のこと）を、N-メチルピロリジノン（NMP）に溶解する。次いで、 α 、 ω -ジヨードブタンを架橋剤溶液に添加する。15分間攪拌後、溶液を濾過して脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーターでコートした。ガラスプレートを減圧乾燥オープンにおき、700から最終的に15 mbarの低圧の80～130℃の温度で溶媒を除去する。フィルムを乾燥オープンから取り出し、冷却する。ポリマーフィルムを水中でガラスプレートから剥離し、10%塩酸中で加水分解／最初に後処理し、それぞれの水を60～90℃で24時間完全に脱塩する。

【0008】2. 反応物質の使用量および結果の特徴

【表1】

膜	NMP [g]	PSU-SO ₂ Cl [g]	PSU-SO ₂ Li [g]	架橋剤 [ml]	IEC [meq/g]	膨潤 [%]	R _{sp} H ⁺ [Ωcm]
wz 10	10	1	1	0.3	0.2	19.3	337.6
wz 13	10	1	0.4	0.12	0.85	18.3	15.2
wz 14	10	1	0.3	0.09	0.56	8.6	62.6
wz 15	10	1	0.2	0.06	0.7	13	36.14
wz 16	10	1*	1*	0.3	0.75	11.7	31.6

10

* 2 SO₂ Cl 基 / PSU 繰返しユニット
【0009】

(第2部) 共有結合架橋複合膜

(先行技術) さらなる出願を基礎とする本発明は、ドイツ特許出願 DE 100 245 75 . 7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembran via Sulfinatalkylierung) の継続出願または変更に関する。このドイツ特許の先願 DE 100 245 75 . 7 の内容は、参照して本明細書中に取り込むことを明示する。

【0010】この上記特許出願の生成物および方法は、それぞれ以下の不利益を有する。

【0011】記載の方法によって調製された膜については、水素燃料電池における操作に含水ガスがさらに必要である。ガスが湿っていない場合、膜は乾燥し、プロトン伝導性が大幅に減少する。

【0012】この問題を解決するために、本出願は、親出願に従って、特に共有結合網状構造に任意選択的に官能基が導入されたテクトシリケートおよびフィロシリケートの組み込みを提案する。

【0013】親出願は、共有結合網状構造へのポリマーの組み込みのみを記載している。官能基導入フィロシリケートおよび／またはテクトシリケートを使用する場合、驚くべきことに、低分子量官能基を有し且つフィロシリケートおよび／またはテクトシリケートに結合した化合物は、特に水素燃料電池で使用される場合、膜の使用時に放出しないか、穏やかにのみ放出することが見出された。これにより、膜の機械的特徴を非常に悪化させる通常みられる影響（脆性または大きな膨潤）を有することなく共有結合網状構造内のイオン伝導性基の濃度が増加する。従って、極端な場合、共有結合網状構造中に封入されたイオン伝導性ポリマーを使用することを完全にやめることが可能となる。イオン伝導性は、官能基を有するシリケートを介して排他的に得られる。

【0014】したがって、本発明は、膜の乾燥および膜内のイオン伝導性基の数の限定という問題を解決する。

【0015】したがって、本発明の目的は、湿らせていないかわずかし湿らせていないガスの使用時でさえプロトン伝導性を示す新規の共有結合架橋ポリマー／膜を提供することにある。さらに、さらなる目的は、産業的に有用な期間膜中に残存するように共有結合網状構造にカップリングされた低分子量の官能基導入化合物を組み込むことにある。

【0016】さらに、本発明の方法は、この目的を解決するのを支援する。

【0017】

(発明の説明) 以下の文章は、親特許出願 DE 100 245 75 . 7 を詳細に示す。ポリマーおよび官能基導入テクトシリケートおよび／またはフィロキシリケートおよび任意選択的に低分子化合物を含む適切な溶媒、好ましくは非プロトン性溶媒溶液の混合物を調製する。

【0018】混合物は、ポリマーおよび以下の基を含む：

- ・スルフィナート基 SO₂ Me (Me は 1 価または多価金属陽イオン)、
- ・スルホクロリド基および／または他の陽イオン交換基の前駆体。

50

さらに、二官能性またはオリゴ官能性 (origofunctional) アルキル化架橋剤 (典型的には α, ω -ジハロアルカン) および任意選択的に第2級ジアミン架橋ジアミン $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$ を混合物、好ましくはポリマー溶液に添加する。スルフィナート基のアルキル化および任意選択的なポリマー中に存在するスルホハライド基のジアミン架橋剤の第2級アミノ基との反応を介したスルホンアミドの形成によって溶媒を蒸発させ、膜形成中に共有結合架橋が形成される。巻く形成後、酸性および/または塩基性および/または中性水溶液による膜処理において、イオン交換基の前駆体は加水分解および酸化されて、イオン交換基を形成する。

【0019】本発明の複合物は、以下の官能基を有するポリマーからなる。膜調製後で、且つ加水分解前では、

・ SO_2M および/または POM_2 および/または COM ($\text{M} = \text{ハロゲン} (\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}), \text{OR}, \text{NR}_2$; $\text{R} = \text{アルキル}, \text{ヒドロアルキル}, \text{アリアル}$)、

・ 架橋:

a) ポリマー- SO_2 -Y- SO_2 -ポリマー、

任意選択的に、

b) ポリマー- SO_2 -Y'-NR- SO_2 -ポリマー、

c) ポリマー- SO_2 -NR-Y''-NR- SO_2 -ポリマー、

加水分解後では、

・ $-\text{SO}_3\text{M}-$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2-$ 、 $-\text{COOM}$ 基、

・ 上記の架橋。

官能基導入フィロシリケートおよび/またはテクトシリケートの存在下でのイオン交換ポリマー、特に、陽イオン交換ポリマーの前駆体と混合したスルフィナートポリマーを共有結合架橋することにより、ブレンド相が良好に混合され、架橋度もより高くなるので、得られたポリマーフィルムは陽イオン交換ポリマーおよび重合体スルフィナートから作製された共有結合ポリマー (ブレンド) フィルムと比較して機械的安定性がより高い。ポリマー網状構造への陽イオン交換基の前駆体と反応するアミノ基を有する架橋成分の封入の制御により機械的特徴がさらに改良される。

【0020】膜形成中の共有結合網状構造への官能基導入テクトシリケートおよび/またはフィロシリケートの組込みにより、膜の水分保持能力が増加する。官能基導入テクトシリケートまたはフィロシリケートの表面から突出した官能基により、その機能性に関する膜の特徴がさらに変化する。

【0021】無機充填剤の説明。無機活性充填剤は、モントモリロナイト、スメクタイト、イライト、海泡石、パリゴルスカイト、白雲母、アレバダイト (alleverdite)、アメサイト (amesite)、ヘクトライト (hectorite)、タルク、フルオロヘクトライト (fluorohectorite)、サボナイト、ベイデライト (beidelite)、ノントロナイト (nontronite)、ステベンサイト (stevensite)、ペントナイト、マイカ、パーミキュライト、フルオロパーミキュライト、ハロイサイト、合成タルク型を含むホタル石、または2つまたはそれ以上の上記フィロシリケートのブレンドベースのフィロシリケートである。フィロシリケートの層間を剥離するか、架橋することができる。モンモリロナイトが特に好ましい。フィロシリケートの重量比は、好ましくは1~80重量%、より好ましくは2~30重量%、最も好ましくは5~20重量%である。

官能基導入充填材、とくにhにベイデライト系及びペントナイトのゼオライト及び部材が唯一のイオン伝導性成分である場合、その重量比は通常5~80重量%、好ましくは20~70重量%、最も好ましくは30~60重量%である。

【0022】官能基導入フィロシリケートの説明。用語「フィロシリケート」は、通常、 SiO_4 四面体が二次元で無限大に網状構造に接続されたシリケートを意味する。(陰イオンの実験による形態は $(\text{SiO}_2\text{O}_5^{2-})_n$ である)。単層膜は、その間に存在する陽イオン (天然に存在するフィロシリケートでは、通常、 Na 、 K 、 Mg 、 Al 、または/および Ca) によって互いに連結している。

【0023】用語「脱アミノ化官能基導入フィロシリケート」は、いわゆる官能基導入剤との反応によって最初に層間の距離が増すフィロシリケートと理解される。このようなシリケートの脱アミノ化前の層の厚さは、好ましくは5～100 Å、より好ましくは5～50 Å、最も好ましくは8～20 Åである。層間の距離の増加させる（疎水化）ために、フィロシリケートを（本発明の複合物の生成前に）しばしばオニウムイオンまたはオニウム塩と呼ばれるいわゆる官能基導入疎水化剤と反応させる。

【0024】フィロシリケートの陽イオンを、有機官能基導入疎水化剤と置換することによって所望の層間距離が得られるが、この距離はフィロシリケートに組み込まれる反応性官能基導入分子またはポリマーの種類に依存し、有機残基の種類によって調整することができる。

【0025】金属イオンまたはプロトンの交換を、完全または部分的に行うことができる。金属イオンまたはプロトンの完全な交換が好ましい。金属イオンまたはプロトンの交換量を、通常、1 gのフィロシリケートまたはテクトシリケートあたりのミリ当量（meq）で示し、これをイオン交換容量という。

【0026】少なくとも0.5 meq/g、好ましくは0.8～1.3 meq/gの陽イオン交換容量を有するフィロシリケートまたはテクトシリケートが好ましい。

【0027】適切な有機官能基導入疎水化剤は、1つまたは複数の有機残基を保有することができるオキシニウム、アンモニウム、ホスホニウム、およびスルホニウムイオンに由来する。

【0028】適切な官能基導入疎水化剤として、以下の一般式 I および/または II を示す。

【化1】



I

II

【0029】式中、置換基は、以下の意味を有する。R1、R2、R3、R4は、互いに独立して水素、1～40個、好ましくは1～20個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖、飽和、または不飽和炭化水素ラジカル由来であり、任意選択的に少なくとも1つの官能基を有し、2つのラジカルが互いに好ましくは5～10個の炭素原子、より好ましくは1つまたは複数のN原子を有する複素環の残基に連結している。

【0030】Xはリン、窒素、または炭素を示し、Yは酸素または硫黄を示し、nは1～5、好ましくは1～3の整数であり、Zはアニオンである。

【0031】適切な官能基は、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホ基であり、カルボキシ基またはスルホン酸基が特に好ましい。同様に、スルホクロリド基およびカルボン酸クロリド基が特に好ましい。

【0032】適切な陰イオンZは、プロトンが発生する酸、特に鉱酸に由来し、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素などのハロゲン、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、りん酸塩、亜リン酸塩、およびカルボン酸塩、特に酢酸塩が好ましい。出発物質として使用されるフィロシリケートは、通常、懸濁液として反応する。好ましい懸濁媒は、水であり、任意選択的にアルコール、特に1～3個の炭素原子を有する低級アルコールと混合されている。官能基導入疎水化剤が水溶性でない場合、薬剤が溶解する溶媒が好ましい。このような場合、これは特に非プロトン性溶媒である。懸濁剤のさらなる例は、ケトンおよび炭化水素である。通常、水混和性懸濁剤が好ましい。フィロシリケートに疎水化剤を添加すると、イオン交換が起こり、通常、フィロシリケートが溶液から沈殿する。イオン交換の副産物と

して得られた金属塩は水溶性であることが好ましく、この場合、疎水化フィロシリケートが例えば濾過によって結晶性固体として分離することができる。

【0033】イオン交換は、反応温度とはほとんど無関係である。反応温度は溶剤の凝固点以上で且つ沸点未満であることが好ましい。水系では、温度は、0℃と100℃との間、好ましくは40℃と80℃との間である。

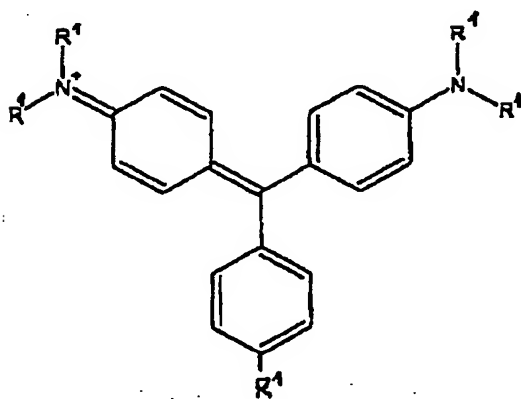
【0034】陽イオンおよび陰イオン交換ポリマーでは、特に官能基としてさらにカルボキシル酸クロリドまたはスルホン酸クロリドが同一分子に存在する場合、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。アルキルアンモニウムイオンを、通常の変性剤（ヨウ化メチルなど）を介して得ることができる。適切なアンモニウムイオンは、ω-アミノカルボン酸であり、ω-アミノアリアルスルホン酸およびω-アルキルアミノスルホン酸が特に好ましい。ω-アミノアリアルスルホン酸およびω-アルキルアミノスルホン酸を、通常の変性剤（例えば、塩酸、硫酸、またはリン酸）を用いるか、ヨウ化メチルなどの変性剤によって得ることができる。

【0035】さらに好ましいアンモニウムイオンは、ピリジニウムイオンおよびラウリルアンモニウムイオンである。疎水化後、フィロシリケートの膜間距離は、一般に、10Åと90Åとの間、好ましくは13Åと40Åとの間である。

【0036】乾燥によって疎水化および官能基導入フィロシリケートから水を除去する。一般に、そのようにして処理したフィロシリケートは、0～5重量%の水を未だ含んでいる。その後、疎水化フィロシリケートを、できるだけ水を含まない懸濁剤中での懸濁液の形態で記載のポリマーと混合し、さらに処理して膜を得ることができる。

【0037】特に好ましいテクトシリケートおよび／またはフィロシリケートの官能基導入を、一般に、修飾色素またはその前駆体、特にトリフェニルメタン色素を用いて行う。これらを、以下の一般式で示す。

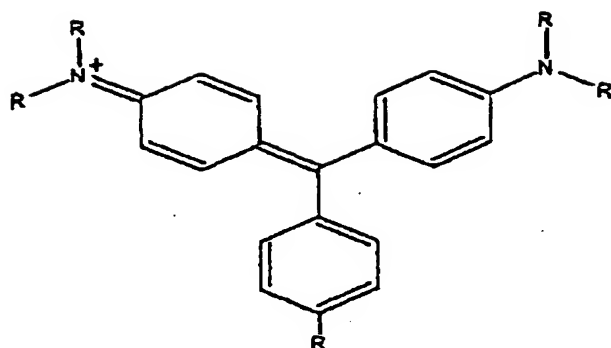
【化2】



(式中、 R^1 = アルキル (特に、 CH_3 ; C_2H_5))

【0038】本発明では、以下の基本骨格に由来する色素を使用する。

【化3】



10

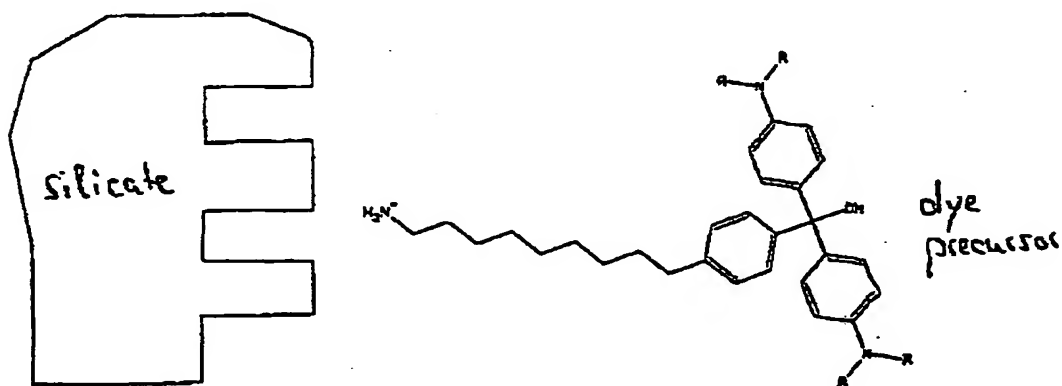
(式中、Rは $C_1 \sim C_{20}$ 、0～4個のN原子、0～3個のS原子を含み、Rを陽性に変化させることができる)

【0039】フィロシリケートに官能基を導入するために、色素またはその還元前駆体を、容器中のシリケートと共に非プロトン性溶媒（例えば、テトラヒドロフラン、DMAc、NMP）中で攪拌する。24時間後、色素およびその前駆体をそれぞれフィロシリケートの空洞にインターカレーションする。イオン伝導基がシリケート粒子の表面上に存在するようにインターカレーションされなければならない。

【0040】以下の図は、この過程を概略的に示す。

【化4】

20

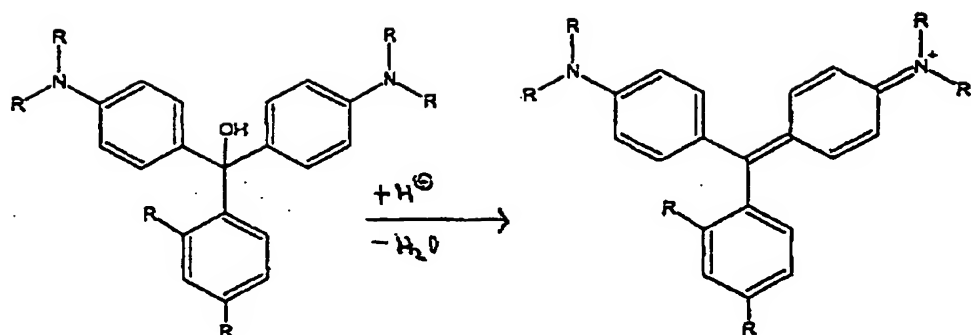


30

【0041】したがって、出願DE10024575.7に記載のように、官能基導入フィロシリケートを添加物としてポリマー溶液に添加する。色素前駆体を使用することが特に好ましいことが見出された。酸性の場合のみ、処理後、水の分解によって色素自体が形成される。

【化5】

40



10

【0042】トリフェニルメタン色素の場合、驚くべきことに、本発明によって調製された膜中でこれらの色素がプロトン伝導性を支持することが見出された。これが水を含まない場合でさえ、プロトン伝導性を十分な確実性をもって明言することはできない。色素がシリケートと結合しない場合、つまり、色素が遊離形態で膜中に存在する場合、色素は短期間で反応水を有する燃料電池から排出される。

【0043】本発明によれば、上記の親出願のスルフィナート基を含むポリマーブレンド、最も好ましくは熱可塑性官能基導入ポリマー（アイオノマー）を疎水化フィロシリケートの懸濁液に添加する。これを、既に溶解させた形態のポリマーを使用して行うことができるか、ポリマーを懸濁液自体に溶解する。好ましくは、フィロシリケートの量は、1～70重量%、より好ましくは2～40重量%、最も好ましくは5～15重量%である。

20

【0044】親特許出願に関するさらなる改良は、膜ポリマー溶液およびフィロシリケートおよび／またはテクトシリケートの空洞への塩化ジルコニル（ $ZrOCl_2$ ）をさらに混入させることにより可能となる。リン酸中で膜の後処理を行った場合、膜中のシリケート粒子のすぐ近くにほとんど溶解しないリン酸ジルコニウムが沈殿する。リン酸ジルコニウムは、燃料電池を稼動させた場合、自己プロトン伝導性を示す。プロトン伝導性は、中間工程としてのリン酸水素の形成を介して作用し、これは、本技術水準の一部である。貯水剤（シリケート）のすぐ近くへの封入を制御することは新規である。

【0045】1. 膜調製の実施形態。スルホクロル化PSU Udel（商標名）（ $IEC=1.8 meq SO_2Cl/g$ ）およびPSUSO₂Li（ $IEC=1.95 meq SO_2Li/g$ ）（ポリマーの構造については、図2を参照のこと）およびトリフェニルメタン色素を官能基導入したモントモリロナイトを、N-メチルピロリドン（NMP）に溶解する。次いで、架橋剤として α, ω -ジヨードブタンを溶液に添加する。15分間攪拌後、溶液を濾過し、脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーターでコートする。ガラスプレートを減圧乾燥オーブンに置き、80～130℃、700 mbarから最終的に15 mbarの低圧下で溶媒を除去する。このフィルムを乾燥オーブンから取り出して、冷却する。ポリマーフィルムを水中でガラスプレートから剥離し、10%塩酸中で加水分解／最初に後処理し、それぞれの水を60～90℃で24時間完全に脱塩する。

30

40

【0046】2. 実施形態。スルホクロル化PSU Udel（商標名）（ $IEC=1.2 meq SO_2Cl/g$ ）およびPSUSO₂Li（ $IEC=1.95 meq SO_2Li/g$ ）、および α, ω -アミノアルキルスルホクロリド（外側に面してスルホクロリド基を有する）で処理したモントモリロナイトを、N-メチルピロリドン（NMP）に溶解する。次いで、架橋剤として α, ω -ジヨードブタンを溶液に添加する。15分間攪拌後、溶液を濾過および脱気して、実施例1に記載のように膜を処理する。

【0047】この膜は、官能基導入フィロシリケートを含まない対照例よりも硬化後高いIEC値を有する。

【0048】3. 実施形態。スルホクロル化PSU Udel（商標名）（ $IEC=1.8 meq SO_2Cl/g$ ）およびPSUSO₂Li（ $IEC=1.95 meq SO_2$

50

Li/g) (ポリマーの構造については、図2を参照のこと) および塩化ジルコニルで処理したモントモリロナイトを、ジメチルホルムアミド(DMSO)に溶解する。

【0049】以下の順序で溶解させる。最初に、モントモリロナイトK10をDMSO中に懸濁し、全膜量に基づいて10重量%の塩化ジルコニルを添加する。次いで、他のポリマー成分を添加する。架橋剤 α , ω -ジヨードブタンを溶液に添加する。15分間攪拌後、溶液を濾過および脱気する。ポリマー溶液の薄膜をガラスプレート上にナイフコーターでコートした。ガラスプレートを減圧乾燥オープンにおき、700から最終的に15 mbarの低圧の80~130℃の温度で溶媒を除去する。フィルムを乾燥オープンから取り出し、冷却する。ポリマーフィルムをリン酸中でガラスプレートから剥離し、30℃と90℃との間の温度で約10時間リン酸中で保存し、任意選択的に10%塩酸でさらに加水分解/後処理し、それぞれの水を60~90℃で24時間完全に脱塩する。

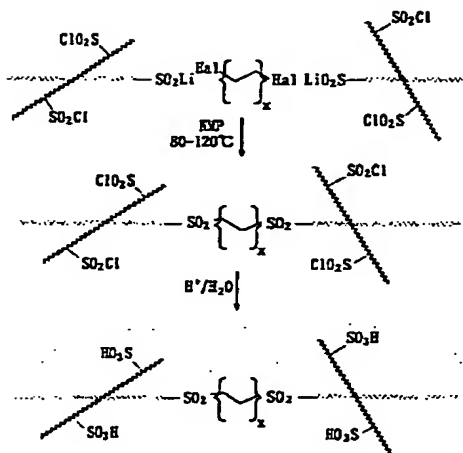
10

【図面の簡単な説明】

【図1】スルホクロル化ポリマーとスルフィナート化ポリマーとのブレンドにおける共有結合架橋の形成を概略的に示した図である。

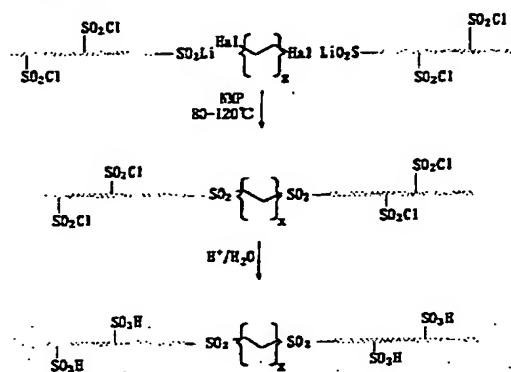
【図2】スルフィナート基およびスルホクロリド基の両方を含むポリマー中の共有結合架橋の形成を示す図である。

【図1】



α , ω -ジヨードブタンによるポリマースルフィナートポリマースルホクロリドブレンドの共有結合架橋およびその後の共有結合架橋重合スルホン酸ブレンドへの加水分解

【図2】



α , ω -ジヨードブタンによるスルフィナート基およびスルホクロリド基を含むポリマーの共有結合架橋およびその後の共有結合架橋重合スルホン酸アイオノマーへの加水分解

【国際公開パンフレット】

(22) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistige Eigentüm
Internationales Büro



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY

(43) Internationale Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(18) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00773 A2

- (52) Internationale Patentschreibweise: C08J 5/22
- (21) Erfindername: PCT/JP00/0526
- (23) Internationale Anmeldedatum: 21. Mai 2001 (21.05.2001)
- (25) Klassifizierung: Dänisch
- (26) Veröffentlichungsdatum: Dänisch
- (27) Angaben zur Priorität: 19. Mai 2000 (19.05.2000) DE 100 54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Rechtsangelegenheiten mit Ausnahme von USP): UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENTESCHNIK (DEDE); Böttinger Str. 72, 70199 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder: und
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für USP): KIKKEL, Jochen
- (54) Titel: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULFONATE ALKYLATION
- (54) Bezeichnung: KOVALENT VERBUNDENE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFONAT-ALKYLIERUNG
- (57) Abstract: The invention relates to a covalently cross-linked polymer or polymer membrane consisting of one or more polymers, which bear the following functional groups (X=H, Cl, Br, I, OH, NH₂; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl, (dehydro)allyl, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions): a) presence of carbon exchange groups: SO₃M and/or PO₃M; and/or CO₂H to sulfonate groups SO₃M and which can be covalently cross-linked using the following organic compounds: a) di- or trifunctional isocyanates or isocyanates, which have been reacted with sulfonate groups SO₃M, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer or the polymer membrane (Y=across-linking bridge, X=H, Cl, Br, I, OH, NH₂; R=alkyl, hydroxyalkyl, aryl, (dehydro)allyl, Li, Na, K, Cs, or other metal cations or ammonium ions): CH₂Ar-CH₂-CH₂-NCO; b) polymer-SO₃Y-SO₃-polymer and/or compounds containing the following groups: Hal-(CH₂)_n-NHR, one side of which (Hal) has been reacted with sulfonate groups SO₃M and the other side (-NHR) with SO₃M groups, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer or the polymer membrane: polymer-SO₃Y-(CH₂)_n-NHR-SO₃-polymer and/or c) compounds containing the following groups: NHR-(CH₂)_n-SO₃M, which have been reacted with sulfonate groups SO₃M, whereby the following cross-linking bridges are present in the polymer or the polymer membrane: polymer-SO₃Y-NR-(CH₂)_n-SO₃-polymer.
- (57) Zusammenfassung: Kovalent vernetzte Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (X=H, Cl, Br, I, OH, NH₂; R=alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl, (Dehydro)allyl, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumkationen): a) Vorhandensein von Kohlenstoffaustauschungsgruppen, SO₃M und/oder PO₃M, und/oder CO₂H; b) Sulfonatgruppen SO₃M und die mittels folgender organischer Verbindungen kovalent vernetzt sein können: a) di- oder trifunktionelle Isocyanate oder Isocyanate, die mit Sulfonatgruppen SO₃M zur Reaktion gebracht wurden waren, wodurch in Polymeren Polymermembranen folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=H, Cl, Br, I, OH, NH₂; R=alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl, (Dehydro)allyl, Li, Na, K, Cs, oder andere Metallkationen oder Ammoniumkationen): CH₂Ar-CH₂-CH₂-NCO; b) Polymer-SO₃Y-SO₃-Polymer und/oder c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_n-NHR, die auf der einen Seite (Hal) mit Sulfonatgruppen SO₃M zur Reaktion gebracht wurden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₃M-Gruppen, wodurch in Polymeren Polymermembranen folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃Y-(CH₂)_n-NHR-SO₃-Polymer und/oder d) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_n-SO₃M, die mit SO₃M-Gruppen zur Reaktion gebracht wurden waren, wodurch in Polymeren Polymermembranen folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃Y-NR-(CH₂)_n-SO₃-Polymer.

WO 02/00773 A2

WO 02/00773 A2 **INTERNET**

*Zur Erklärung der Zustandsänderungen und der anderen
Abänderungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCI-Gesetze verwiesen.*

W O 02/00773

FCT/EP 01/03626

KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATAALKYLIERUNG

BESCHREIBUNG

Stand der Technik

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomer-Membranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cul, W. Schuurberg: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Matériaux Thermoplastiques Industriels Modifiés", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerkes ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Befindung beschriebenen ionenleitfähigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO₃Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Vergrößerung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Beimischung von Sulfinatphase und Sulfonatphase verhindert.

Beschreibung

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfinatgruppen -SO₃Me
- Sulfochloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen.

Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktionaler Alkylierungsvermittler (typischerweise ein α,ω-Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvermittler NHR-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 02/00773

2

PCT/EP01/05826

(CH₃)₂-NER zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfonatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfonhalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzungs. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppen in Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfonchloriertem Polymer und sulfoniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfonat- als auch Sulfonchloridgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- -SO₃M und/oder POM₂ und/oder -COOM (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer-SO₂-Y-SO₂-Polymer
 - gegebenenfalls:
 - b) Polymer-SO₂-Y'-NR-SO₂-Polymer
 - c) Polymer-SO₂-NR-Y''-NR-SO₂-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- -SO₃M-, -PO₃M₂-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfonatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfonaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

WO 02/0773

PCT/EP005826

3

Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher illustriert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

1. Vorschrift zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgebreitet. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/geschwächt.

2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP [g]	PSU-SO ₂ Cl [g]	PSU-SO ₂ Li [g]	Vernetzer [ml]	IEC [meq/g]	Quellung [%]	Reg. ^a [Osm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
wz13	10	1	0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

* 2 SO₂Cl-Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

WO 02/00773

PCT/EP01/05824

Teil 2 der Anmeldung:

KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN

STAND DER TECHNIK

Die der vorliegenden Zusatzanmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentanmeldung DE10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfonatalkylierung). Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schicht- und/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffbrennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

WO 02/00773

5

PCT/EP/03825

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe, niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk, gekoppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin liegt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei:

Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Siliciumsilikate und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfatgruppen SO_2Me (Me = ein oder mehrwertiges Metallkation),
- Sulfonchloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Ionenaustauschergруппen.

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktionaler Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω -Dihalogensalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfonhalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauschergруппierungen zu Ionenaustauschergруппen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfonchloriertem Polymer und sulfoniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfat- als auch Sulfonchloridgruppen enthält.

WO 02/00773

PCT/EP01/05826

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- SO_2M und/oder POM_2 und/oder COM ($\text{M}=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR_2 , R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y-SO}_2$ -Polymer
 - gegebenenfalls:
 - b) Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y'-NR-SO}_2$ -Polymer
 - c) Polymer- $\text{SO}_2\text{-NR-Y''-NR-SO}_2$ -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M}$ -, $-\text{PO}_3\text{M}_2$ -, $-\text{COOM}$ -Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfonatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfonaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhaltefähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

Beschreibung des anorganischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygonakit, Muscovit, Allevardit, Anasit, Hectorit, Talcun, Fluorhectorit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Gläumer, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

WO 02/00773

7

PCT/EP01/05626

Schichtsilikat kann delaminiert oder pilliert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew.-% und speziell von 5 bis 20% Gew.-%.

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidellifreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereich von 30 bis 60% Gew.-%.

Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO_4 -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}_n$). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisiertem Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden. Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 30 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen. Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

WO 02/00773

8

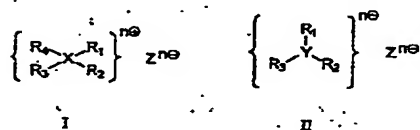
PCT/EP01/00225

Milliäquivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauschkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauschkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumkationen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R₁, R₂, R₃, R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradkettigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, oder Kohlenstoff

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

WQ 02/00773

PCT/EP01/03826

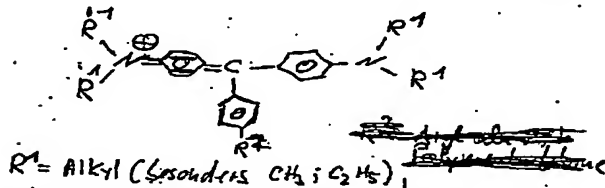
Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Fluor, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspensionsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspensionsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspensionsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittels zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustauschs entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann. Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wässrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

Für Kationen- und Anionenaustauschepolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

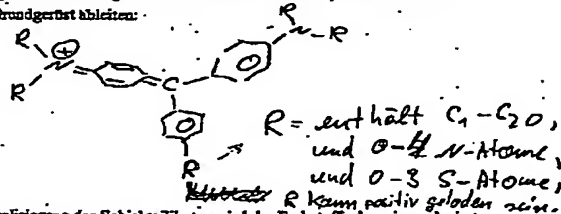
Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen. Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobisierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspensionsmittel mit den erwärmten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:



In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgenden Grundgerüst ableiten:

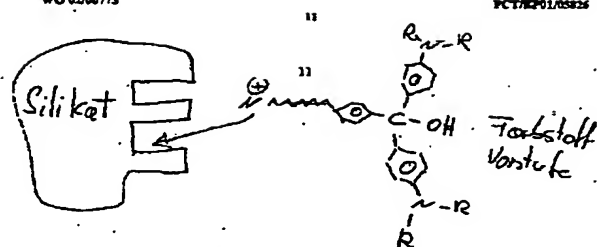


Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem aprotischen Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befinden.

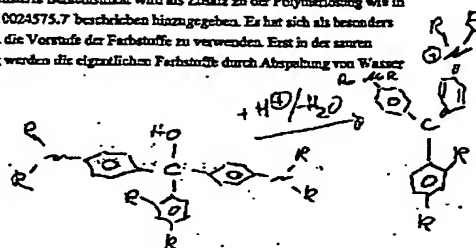
Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang.

WO 02/06773

PCT/EP01/05825



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe der Farbstoffe zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.



Im Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenbindung, in den daraus hergestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenbindung handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgezogen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfonatgruppen enthaltenden Polymere aus der oben angeführten Stammanmeldung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobisierten

WO 02/08773

12

PCT/EP01/05826

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%, Besonders zwischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid ($ZrOCl_2$) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phosphorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikatkorner in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfonchloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO_2Cl/g) und $PSUSO_2Li$ (IEC=1,95 meq SO_2Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodolan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerollt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02/00773

13

PC1/10POL00026

2. Ausführungsbeispiel

Sulfchloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) und mit α,ω -Aminoalkylsulfchlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfchlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

3. Ausführungsbeispiel

Sulfchloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hinzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgegossen. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02/07723

14

PC/T/EP01/03525

ANSFROCHE

von Teil 1 = 10024575.1

1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymerelementen, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumkationen):

- a) Vorstufen von Kationenaustauschgruppen; SO₃M und/oder POM₂ und/oder COM
- b) Sulfonatgruppen, SO₃Me

und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:

- a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfonatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymerelementen folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH₂)_n-; -Arylen-; -(CH₂)_n-Arylen-; CH₂-Arylen-CH₂, n=3-12); Polymer-SO₃-Y-SO₃-Polymer und/oder

- b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_n-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfonatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₃M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymerelementen folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃-(CH₂)_n-NR-SO₃-Polymer und/oder

- c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_n-NHR, die mit SO₃Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymerelementen folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃-NR-(CH₂)_n-NR-SO₃-Polymer

2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:

- a) einem Polymer mit wenigstens SO₃M-Gruppen
- b) einem Polymer mit wenigstens SO₃Me-Gruppen

3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO₃M-Gruppen und SO₃Me-Gruppen.

4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenyläther, Polydiphenyläther, Polyphenylsulfide oder Copolymere sind, die mindestens eins dieser Komponenten enthalten.

5. Kovalent und/oder ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenyläther oder andere lithierbare Polymere.

6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:
Hal-(CH₂)_n-Hal oder Hal-CH₂-Phenyl-CH₂-Hal (n=3-12, Hal=F, Cl, Br, I).

7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO₃M- und/oder PO₃M₂- und/oder COM-Gruppen des Polymer(s) der Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationenaustauschgruppen SO₃Me und/oder PO₃Me₂ und/oder COOMe (Me=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumkationen) hydrolysiert werden:

- a) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Länge bei T=RT-95°C
- b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT-95°C
- c) in 1 bis 50 Gew%iger wässriger Mineralium bei T=RT-95°C
- d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT-95°C

Dabei kann ggf. einer oder mehreren der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymer(blend)membranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidin (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfon, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Rühren in der Polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung entgast wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Vakuumtrockner entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm folgendermaßen nachbehandelt wird:

WO 02/00773

16

PCT/EP91/03026

- a) in 1 bis 50 Gew.-%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
 - b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
 - c) in 1 bis 50 Gew.-%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT bis 95°C
 - d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
- Dabei kann ggf. einer oder mehreren der Nachbehandlungsschritte angeschlossen werden.
- 9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischen Weg.
 - 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H₂- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
 - 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
 - 12. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in soliden Batterien.
 - 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
 - 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membrantransportprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

WO 02/00773

1/2

PC17EP0103826

ABBILDUNGEN

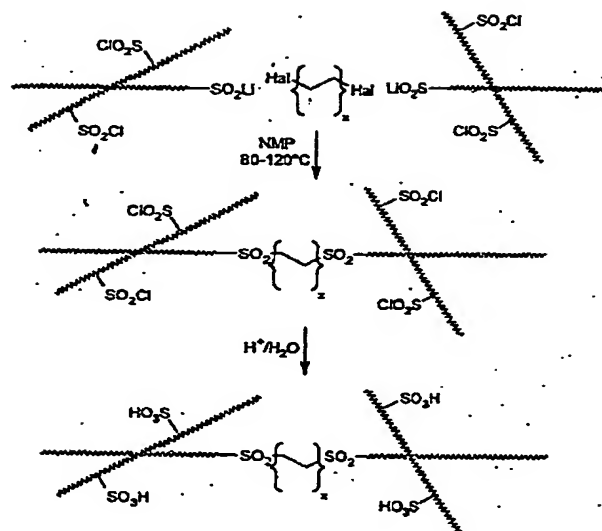


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polysulfonat-Polysulfonchlorid-Bleeds mit einem α,ω -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polysulfonsäure-Bleed

WO 02/00773

2/2

PC/T/EP/1,03326

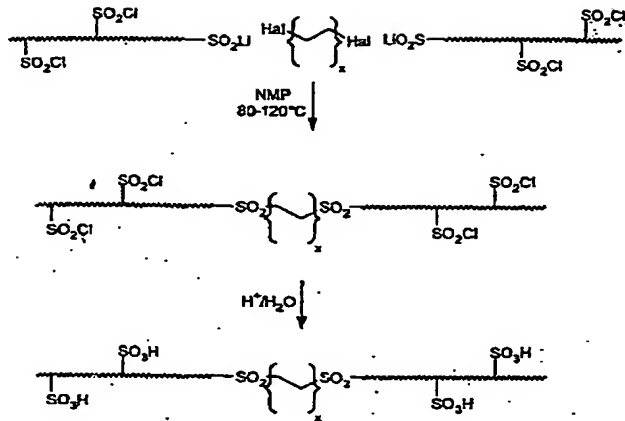


Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfonyl- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem α,ω -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Ionomeren

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(13) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (OCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



WWW.DRUGS-UK.COM

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsgesamtheit
VO 02/000773 A3

(51) Internationale Petroliumschimie²:
FOI/M 8/11, 2016, 8012 TRACK MOIR 1/12

CPU 573

(22) *Ich bin ein Mann*

(21) Internationaler Atomwettbewerb **EC/EPOLYSIS06**

(2) **Internationale Association:** 21. Mai 2004 (21.05.2004)

(29) Einordnungsgesetz Deutsch

VerfasserInstitutsname	Jahr
------------------------	------

(30) Angaben zur Priorität:

100 34 575.7	19. Mai 2020 (19.05.2020)	D6
100 34 333.6	2. November 2020 (02.11.2020)	D6

(71) Anzeigebild (für alle Bestimmungen) als Anzeigebild von LSA UNIVERSITÄT STUTTGART INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENTECHNIK (DEDET-Bildungsz. Nr. 72, 70/199 Sommer (DE)).

(72) Erfinder: K&E
(73) Erfinder/Anmelder *per se* U.S. KERN, Jack
(DE): Anmeldung 11.73/58 Ostfildern (DE) ZHAAG,
Wolfgang; Schwabach, 12.70/49 Stuttgart (DE)
LANG, Chy-ling (DE/DE); Fickelmann 11.69/59
Walden (DE) RÄRIG, Thomas (DE/DE); Fulgum
15.70/19 Stuttgart (DE)

(81) *Devanagari* *Devanagari* *Devanagari*: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BR, BC, ER, BY, CA, CE, CN, CR, CU, CZ, DE, DG, DM, ER, FY, FR, GD, GE, GH, GM, GU, HA, IL, IN, IS, JE, KE, KG, KR, KZ, LC, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, VJ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) *Basilinna conjugatorum* *freycineti*: ARIFO-PANOS (GH, GM, KH, LS, MW, NZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), seminales PANOS (AM, AZ, BY, EG, EZ, MD, RI, TI, TD), eutopisches PANOS (AZ, BE, CH, CY, DE, DR, ES, FI, FR, GR, GR, IS, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Fortsetzung auf der nächsten Seite

CS-8 TIT: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULFONATE ALKYLATION

(5-8) Bezeichnung: KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERENGELANEN VIA SILICONEALCYLIERUNG

[57] Abstract: The bromine radical is a covalently cross-linked polymer or polymeric substance consisting of one or more polymer chains, which can have the following structural groups ($M=Al, Si, B, O, C, N, H, Mg, Zn, Fe, Pb, Bi, Hg, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ni, Co, Cr, Mo, V, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, K, Cs, Rb$, or other metal cations or ammonium ions): a) presence of carbon exchange groups: SO_3H and/or PO_3H_2 and/or $COOH$ and/or SO_3Na and/or PO_3Na and/or $COONa$ and/or SO_3K and/or PO_3K and/or $COOK$ and/or SO_3Li and/or PO_3Li and/or $COOLi$ and/or SO_3NH_4 and/or PO_3NH_4 and/or $COONH_4$ and/or SO_3R and/or PO_3R and/or $COOR$ and/or SO_3R_2 and/or PO_3R_2 and/or $COOR_2$ and/or SO_3R_3 and/or PO_3R_3 and/or $COOR_3$ and/or SO_3R_4 and/or PO_3R_4 and/or $COOR_4$ and/or SO_3R_5 and/or PO_3R_5 and/or $COOR_5$ and/or SO_3R_6 and/or PO_3R_6 and/or $COOR_6$ and/or SO_3R_7 and/or PO_3R_7 and/or $COOR_7$ and/or SO_3R_8 and/or PO_3R_8 and/or $COOR_8$ and/or SO_3R_9 and/or PO_3R_9 and/or $COOR_9$ and/or SO_3R_{10} and/or PO_3R_{10} and/or $COOR_{10}$ and/or SO_3R_{11} and/or PO_3R_{11} and/or $COOR_{11}$ and/or SO_3R_{12} and/or PO_3R_{12} and/or $COOR_{12}$ and/or SO_3R_{13} and/or PO_3R_{13} and/or $COOR_{13}$ and/or SO_3R_{14} and/or PO_3R_{14} and/or $COOR_{14}$ and/or SO_3R_{15} and/or PO_3R_{15} and/or $COOR_{15}$ and/or SO_3R_{16} and/or PO_3R_{16} and/or $COOR_{16}$ and/or SO_3R_{17} and/or PO_3R_{17} and/or $COOR_{17}$ and/or SO_3R_{18} and/or PO_3R_{18} and/or $COOR_{18}$ and/or SO_3R_{19} and/or PO_3R_{19} and/or $COOR_{19}$ and/or SO_3R_{20} and/or PO_3R_{20} and/or $COOR_{20}$ and/or SO_3R_{21} and/or PO_3R_{21} and/or $COOR_{21}$ and/or SO_3R_{22} and/or PO_3R_{22} and/or $COOR_{22}$ and/or SO_3R_{23} and/or PO_3R_{23} and/or $COOR_{23}$ and/or SO_3R_{24} and/or PO_3R_{24} and/or $COOR_{24}$ and/or SO_3R_{25} and/or PO_3R_{25} and/or $COOR_{25}$ and/or SO_3R_{26} and/or PO_3R_{26} and/or $COOR_{26}$ and/or SO_3R_{27} and/or PO_3R_{27} and/or $COOR_{27}$ and/or SO_3R_{28} and/or PO_3R_{28} and/or $COOR_{28}$ and/or SO_3R_{29} and/or PO_3R_{29} and/or $COOR_{29}$ and/or SO_3R_{30} and/or PO_3R_{30} and/or $COOR_{30}$ and/or SO_3R_{31} and/or PO_3R_{31} and/or $COOR_{31}$ and/or SO_3R_{32} and/or PO_3R_{32} and/or $COOR_{32}$ and/or SO_3R_{33} and/or PO_3R_{33} and/or $COOR_{33}$ and/or SO_3R_{34} and/or PO_3R_{34} and/or $COOR_{34}$ and/or SO_3R_{35} and/or PO_3R_{35} and/or $COOR_{35}$ and/or SO_3R_{36} and/or PO_3R_{36} and/or $COOR_{36}$ and/or SO_3R_{37} and/or PO_3R_{37} and/or $COOR_{37}$ and/or SO_3R_{38} and/or PO_3R_{38} and/or $COOR_{38}$ and/or SO_3R_{39} and/or PO_3R_{39} and/or $COOR_{39}$ and/or SO_3R_{40} and/or PO_3R_{40} and/or $COOR_{40}$ and/or SO_3R_{41} and/or PO_3R_{41} and/or $COOR_{41}$ and/or SO_3R_{42} and/or PO_3R_{42} and/or $COOR_{42}$ and/or SO_3R_{43} and/or PO_3R_{43} and/or $COOR_{43}$ and/or SO_3R_{44} and/or PO_3R_{44} and/or $COOR_{44}$ and/or SO_3R_{45} and/or PO_3R_{45} and/or $COOR_{45}$ and/or SO_3R_{46} and/or PO_3R_{46} and/or $COOR_{46}$ and/or SO_3R_{47} and/or PO_3R_{47} and/or $COOR_{47}$ and/or SO_3R_{48} and/or PO_3R_{48} and/or $COOR_{48}$ and/or SO_3R_{49} and/or PO_3R_{49} and/or $COOR_{49}$ and/or SO_3R_{50} and/or PO_3R_{50} and/or $COOR_{50}$ and/or SO_3R_{51} and/or PO_3R_{51} and/or $COOR_{51}$ and/or SO_3R_{52} and/or PO_3R_{52} and/or $COOR_{52}$ and/or SO_3R_{53} and/or PO_3R_{53} and/or $COOR_{53}$ and/or SO_3R_{54} and/or PO_3R_{54} and/or $COOR_{54}$ and/or SO_3R_{55} and/or PO_3R_{55} and/or $COOR_{55}$ and/or SO_3R_{56} and/or PO_3R_{56} and/or $COOR_{56}$ and/or SO_3R_{57} and/or PO_3R_{57} and/or $COOR_{57}$ and/or SO_3R_{58} and/or PO_3R_{58} and/or $COOR_{58}$ and/or SO_3R_{59} and/or PO_3R_{59} and/or $COOR_{59}$ and/or SO_3R_{60} and/or PO_3R_{60} and/or $COOR_{60}$ and/or SO_3R_{61} and/or PO_3R_{61} and/or $COOR_{61}$ and/or SO_3R_{62} and/or PO_3R_{62} and/or $COOR_{62}$ and/or SO_3R_{63} and/or PO_3R_{63} and/or $COOR_{63}$ and/or SO_3R_{64} and/or PO_3R_{64} and/or $COOR_{64}$ and/or SO_3R_{65} and/or PO_3R_{65} and/or $COOR_{65}$ and/or SO_3R_{66} and/or PO_3R_{66} and/or $COOR_{66}$ and/or SO_3R_{67} and/or PO_3R_{67} and/or $COOR_{67}$ and/or SO_3R_{68} and/or PO_3R_{68} and/or $COOR_{68}$ and/or SO_3R_{69} and/or PO_3R_{69} and/or $COOR_{69}$ and/or SO_3R_{70} and/or PO_3R_{70} and/or $COOR_{70}$ and/or SO_3R_{71} and/or PO_3R_{71} and/or $COOR_{71}$ and/or SO_3R_{72} and/or PO_3R_{72} and/or $COOR_{72}$ and/or SO_3R_{73} and/or PO_3R_{73} and/or $COOR_{73}$ and/or SO_3R_{74} and/or PO_3R_{74} and/or $COOR_{74}$ and/or SO_3R_{75} and/or PO_3R_{75} and/or $COOR_{75}$ and/or SO_3R_{76} and/or PO_3R_{76} and/or $COOR_{76}$ and/or SO_3R_{77} and/or PO_3R_{77} and/or $COOR_{77}$ and/or SO_3R_{78} and/or PO_3R_{78} and/or $COOR_{78}$ and/or SO_3R_{79} and/or PO_3R_{79} and/or $COOR_{79}$ and/or SO_3R_{80} and/or PO_3R_{80} and/or $COOR_{80}$ and/or SO_3R_{81} and/or PO_3R_{81} and/or $COOR_{81}$ and/or SO_3R_{82} and/or PO_3R_{82} and/or $COOR_{82}$ and/or SO_3R_{83} and/or PO_3R_{83} and/or $COOR_{83}$ and/or SO_3R_{84} and/or PO_3R_{84} and/or $COOR_{84}$ and/or SO_3R_{85} and/or PO_3R_{85} and/or $COOR_{85}$ and/or SO_3R_{86} and/or PO_3R_{86} and/or $COOR_{86}$ and/or SO_3R_{87} and/or PO_3R_{87} and/or $COOR_{87}$ and/or SO_3R_{88} and/or PO_3R_{88} and/or $COOR_{88}$ and/or SO_3R_{89} and/or PO_3R_{89} and/or $COOR_{$

[illegible]

WO 02/000773 A3

GATS-Patent (EP, EA, CP, CG, CI, CH, GA, GR, GW, NL,
ME, MX, SV, TD, TC)*Zur Erklärung der Zustimmungs-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erläuterungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
des PCT-Gesetzes verwiesen.*

Veröffentlichung

— mit internationalen Rechtschreibregeln

(22) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Rechtschreibberichts 18. Juli 2002

(L)5020229C843

附錄一：各系所學系畢業生人數統計表

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weiterorganisation für gezieltes Exportmanagement
Internationalen Büro

[illegible]

(43) Internationale Veröffentlichungsstelle
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

WO 02/000773 A3

60 International Paper Corporation
HD1M 270, 276, RDYD 7106, HD1B 172 CTRJ 502.

[24] Kottler and

(2) International Association: **ICETPOL/AMCIS**

DEED: ASHLEY 11.7
WED FORD: Schwarz

CC) Internationale Annahmefolge:

FLORIDA, City-County Board
Washington (D.C.) FLORIDA
1.0. 1992. 2. 1992. 3. 1992.

(24) Berichtsgegenstand:	Bericht
---------------------------------	----------------

(21) *Staphylinus longimanus* (Linn.)

DD Veröffentlichungspreis: Deutsch

TKL, DML, EFL, FL, GR, C

☐ Angaben zur Person:

LD, LE, MA, ME, MI, MO
PT, RA, RI, SD, SE, SI, S

100 54 231.6	2. November 2009 (12.11.2009)	DE
--------------	-------------------------------	----

DA DG IA IZ VR YU

(71) *Annahme der als Bestimmungsgesetze mit Ausnahme*

(24) ~~Reclassification of~~
GAG, RCE, LE, MFG, MZ.

TUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK
BONNENSTRASSE 9 D-7000 BONNEN

7-0, 7-1, 7-2, 7-3, 7-4, 7-5, 7-6, 7-7, 7-8, 7-9, 7-10, 7-11, 7-12, 7-13, 7-14, 7-15, 7-16, 7-17, 7-18, 7-19, 7-20, 7-21, 7-22, 7-23, 7-24, 7-25, 7-26, 7-27, 7-28, 7-29, 7-30, 7-31, 7-32, 7-33, 7-34, 7-35, 7-36, 7-37, 7-38, 7-39, 7-40, 7-41, 7-42, 7-43, 7-44, 7-45, 7-46, 7-47, 7-48, 7-49, 7-50, 7-51, 7-52, 7-53, 7-54, 7-55, 7-56, 7-57, 7-58, 7-59, 7-60, 7-61, 7-62, 7-63, 7-64, 7-65, 7-66, 7-67, 7-68, 7-69, 7-70, 7-71, 7-72, 7-73, 7-74, 7-75, 7-76, 7-77, 7-78, 7-79, 7-80, 7-81, 7-82, 7-83, 7-84, 7-85, 7-86, 7-87, 7-88, 7-89, 7-90, 7-91, 7-92, 7-93, 7-94, 7-95, 7-96, 7-97, 7-98, 7-99, 7-100, 7-101, 7-102, 7-103, 7-104, 7-105, 7-106, 7-107, 7-108, 7-109, 7-110, 7-111, 7-112, 7-113, 7-114, 7-115, 7-116, 7-117, 7-118, 7-119, 7-120, 7-121, 7-122, 7-123, 7-124, 7-125, 7-126, 7-127, 7-128, 7-129, 7-130, 7-131, 7-132, 7-133, 7-134, 7-135, 7-136, 7-137, 7-138, 7-139, 7-140, 7-141, 7-142, 7-143, 7-144, 7-145, 7-146, 7-147, 7-148, 7-149, 7-150, 7-151, 7-152, 7-153, 7-154, 7-155, 7-156, 7-157, 7-158, 7-159, 7-160, 7-161, 7-162, 7-163, 7-164, 7-165, 7-166, 7-167, 7-168, 7-169, 7-170, 7-171, 7-172, 7-173, 7-174, 7-175, 7-176, 7-177, 7-178, 7-179, 7-180, 7-181, 7-182, 7-183, 7-184, 7-185, 7-186, 7-187, 7-188, 7-189, 7-190, 7-191, 7-192, 7-193, 7-194, 7-195, 7-196, 7-197, 7-198, 7-199, 7-200, 7-201, 7-202, 7-203, 7-204, 7-205, 7-206, 7-207, 7-208, 7-209, 7-210, 7-211, 7-212, 7-213, 7-214, 7-215, 7-216, 7-217, 7-218, 7-219, 7-220, 7-221, 7-222, 7-223, 7-224, 7-225, 7-226, 7-227, 7-228, 7-229, 7-230, 7-231, 7-232, 7-233, 7-234, 7-235, 7-236, 7-237, 7-238, 7-239, 7-240, 7-241, 7-242, 7-243, 7-244, 7-245, 7-246, 7-247, 7-248, 7-249, 7-250, 7-251, 7-252, 7-253, 7-254, 7-255, 7-256, 7-257, 7-258, 7-259, 7-260, 7-261, 7-262, 7-263, 7-264, 7-265, 7-266, 7-267, 7-268, 7-269, 7-270, 7-271, 7-272, 7-273, 7-274, 7-275, 7-276, 7-277, 7-278, 7-279, 7-280, 7-281, 7-282, 7-283, 7-284, 7-285, 7-286, 7-287, 7-288, 7-289, 7-290, 7-291, 7-292, 7-293, 7-294, 7-295, 7-296, 7-297, 7-298, 7-299, 7-300, 7-301, 7-302, 7-303, 7-304, 7-305, 7-306, 7-307, 7-308, 7-309, 7-310, 7-311, 7-312, 7-313, 7-314, 7-315, 7-316, 7-317, 7-318, 7-319, 7-320, 7-321, 7-322, 7-323, 7-324, 7-325, 7-326, 7-327, 7-328, 7-329, 7-330, 7-331, 7-332, 7-333, 7-334, 7-335, 7-336, 7-337, 7-338, 7-339, 7-340, 7-341, 7-342, 7-343, 7-344, 7-345, 7-346, 7-347, 7-348, 7-349, 7-350, 7-351, 7-352, 7-353, 7-354, 7-355, 7-356, 7-357, 7-358, 7-359, 7-360, 7-361, 7-362, 7-363, 7-364, 7-365, 7-366, 7-367, 7-368, 7-369, 7-370, 7-371, 7-372, 7-373, 7-374, 7-375, 7-376, 7-377, 7-378, 7-379, 7-380, 7-381, 7-382, 7-383, 7-384, 7-385, 7-386, 7-387, 7-388, 7-389, 7-390, 7-391, 7-392, 7-393, 7-394, 7-395, 7-396, 7-397, 7-398, 7-399, 7-400, 7-401, 7-402, 7-403, 7-404, 7-405, 7-406, 7-407, 7-408, 7-409, 7-410, 7-411, 7-412, 7-413, 7-414, 7-415, 7-416, 7-417, 7-418, 7-419, 7-420, 7-421, 7-422, 7-423, 7-424, 7-425, 7-426, 7-427, 7-428, 7-429, 7-430, 7-431, 7-432, 7-433, 7-434, 7-435, 7-436, 7-437, 7-438, 7-439, 7-440, 7-441, 7-442, 7-443, 7-444, 7-445, 7-446, 7-447, 7-448, 7-449, 7-450, 7-451, 7-452, 7-453, 7-454, 7-455, 7-456, 7-457, 7-458, 7-459, 7-460, 7-461, 7-462, 7-463, 7-464, 7-465, 7-466, 7-467, 7-468, 7-469, 7-470, 7-471, 7-472, 7-473, 7-474, 7-475, 7-476, 7-477, 7-478, 7-479, 7-480, 7-481, 7-482, 7-483, 7-484, 7-485, 7-486, 7-487, 7-488, 7-489, 7-490, 7-491, 7-492, 7-493, 7-494, 7-495, 7-496, 7-497, 7-498, 7-499, 7-500, 7-501, 7-502, 7-503, 7-504, 7-505, 7-506, 7-507, 7-508, 7-509, 7-510, 7-511, 7-512, 7-513, 7-514, 7-515, 7-516, 7-517, 7-518, 7-519, 7-520, 7-521, 7-522, 7-523, 7-524, 7-525, 7-526, 7-527, 7-528, 7-529, 7-530, 7-531, 7-532, 7-533, 7-534, 7-535, 7-536, 7-537, 7-538, 7-539, 7-540, 7-541, 7-542, 7-543, 7-544, 7-545, 7-546, 7-547, 7-548, 7-549, 7-550, 7-551, 7-552, 7-553, 7-554, 7-555, 7-556, 7-557, 7-558, 7-559, 7-560, 7-561, 7-562, 7-563, 7-564, 7-565, 7-566, 7-567, 7-568, 7-569, 7-570, 7-571, 7-572, 7-573, 7-574, 7-575, 7-576, 7-577, 7-578, 7-579, 7-580, 7-581, 7-582, 7-583, 7-584, 7-585, 7-586, 7-587, 7-588, 7-589, 7-590, 7-591, 7-592, 7-593, 7-594, 7-595, 7-596, 7-597, 7-598, 7-599, 7-60

Derivation auf der nächsten Ebene

(54) TIG: POLYIMIDE AND POLYMER MEMBRANES CONTAINING CROSS-LINKED BY THE HYDROLYSIS OF THE...

(54) Bezeichnung: KOVALENT VERBUNDENE POLYMER UND POLYMERISIERUNGS MITTELS MITTLE WERTE DER VERBUNDENHEIT

[illegible]

670-2. **Definition:** Kinetische Umsetzung von Polymer oder Blocken von Polymeren, basierend auf einem oder mehreren Polymeren, die durch funktionelle Gruppen (Aminogruppen (H₂N), OH, Cl, Br, OR, OR₂, OR₃, OR₄, OR₅, OR₆, OR₇, OR₈, OR₉, OR₁₀, OR₁₁, OR₁₂, OR₁₃, OR₁₄, OR₁₅, OR₁₆, OR₁₇, OR₁₈, OR₁₉, OR₂₀, OR₂₁, OR₂₂, OR₂₃, OR₂₄, OR₂₅, OR₂₆, OR₂₇, OR₂₈, OR₂₉, OR₃₀, OR₃₁, OR₃₂, OR₃₃, OR₃₄, OR₃₅, OR₃₆, OR₃₇, OR₃₈, OR₃₉, OR₄₀, OR₄₁, OR₄₂, OR₄₃, OR₄₄, OR₄₅, OR₄₆, OR₄₇, OR₄₈, OR₄₉, OR₅₀, OR₅₁, OR₅₂, OR₅₃, OR₅₄, OR₅₅, OR₅₆, OR₅₇, OR₅₈, OR₅₉, OR₆₀, OR₆₁, OR₆₂, OR₆₃, OR₆₄, OR₆₅, OR₆₆, OR₆₇, OR₆₈, OR₆₉, OR₇₀, OR₇₁, OR₇₂, OR₇₃, OR₇₄, OR₇₅, OR₇₆, OR₇₇, OR₇₈, OR₇₉, OR₈₀, OR₈₁, OR₈₂, OR₈₃, OR₈₄, OR₈₅, OR₈₆, OR₈₇, OR₈₈, OR₈₉, OR₉₀, OR₉₁, OR₉₂, OR₉₃, OR₉₄, OR₉₅, OR₉₆, OR₉₇, OR₉₈, OR₉₉, OR₁₀₀, OR₁₀₁, OR₁₀₂, OR₁₀₃, OR₁₀₄, OR₁₀₅, OR₁₀₆, OR₁₀₇, OR₁₀₈, OR₁₀₉, OR₁₁₀, OR₁₁₁, OR₁₁₂, OR₁₁₃, OR₁₁₄, OR₁₁₅, OR₁₁₆, OR₁₁₇, OR₁₁₈, OR₁₁₉, OR₁₂₀, OR₁₂₁, OR₁₂₂, OR₁₂₃, OR₁₂₄, OR₁₂₅, OR₁₂₆, OR₁₂₇, OR₁₂₈, OR₁₂₉, OR₁₃₀, OR₁₃₁, OR₁₃₂, OR₁₃₃, OR₁₃₄, OR₁₃₅, OR₁₃₆, OR₁₃₇, OR₁₃₈, OR₁₃₉, OR₁₄₀, OR₁₄₁, OR₁₄₂, OR₁₄₃, OR₁₄₄, OR₁₄₅, OR₁₄₆, OR₁₄₇, OR₁₄₈, OR₁₄₉, OR₁₅₀, OR₁₅₁, OR₁₅₂, OR₁₅₃, OR₁₅₄, OR₁₅₅, OR₁₅₆, OR₁₅₇, OR₁₅₈, OR₁₅₉, OR₁₆₀, OR₁₆₁, OR₁₆₂, OR₁₆₃, OR₁₆₄, OR₁₆₅, OR₁₆₆, OR₁₆₇, OR₁₆₈, OR₁₆₉, OR₁₇₀, OR₁₇₁, OR₁₇₂, OR₁₇₃, OR₁₇₄, OR₁₇₅, OR₁₇₆, OR₁₇₇, OR₁₇₈, OR₁₇₉, OR₁₈₀, OR₁₈₁, OR₁₈₂, OR₁₈₃, OR₁₈₄, OR₁₈₅, OR₁₈₆, OR₁₈₇, OR₁₈₈, OR₁₈₉, OR₁₉₀, OR₁₉₁, OR₁₉₂, OR₁₉₃, OR₁₉₄, OR₁₉₅, OR₁₉₆, OR₁₉₇, OR₁₉₈, OR₁₉₉, OR₂₀₀, OR₂₀₁, OR₂₀₂, OR₂₀₃, OR₂₀₄, OR₂₀₅, OR₂₀₆, OR₂₀₇, OR₂₀₈, OR₂₀₉, OR₂₁₀, OR₂₁₁, OR₂₁₂, OR₂₁₃, OR₂₁₄, OR₂₁₅, OR₂₁₆, OR₂₁₇, OR₂₁₈, OR₂₁₉, OR₂₂₀, OR₂₂₁, OR₂₂₂, OR₂₂₃, OR₂₂₄, OR₂₂₅, OR₂₂₆, OR₂₂₇, OR₂₂₈, OR₂₂₉, OR₂₃₀, OR₂₃₁, OR₂₃₂, OR₂₃₃, OR₂₃₄, OR₂₃₅, OR₂₃₆, OR₂₃₇, OR₂₃₈, OR₂₃₉, OR₂₄₀, OR₂₄₁, OR₂₄₂, OR₂₄₃, OR₂₄₄, OR₂₄₅, OR₂₄₆, OR₂₄₇, OR₂₄₈, OR₂₄₉, OR₂₅₀, OR₂₅₁, OR₂₅₂, OR₂₅₃, OR₂₅₄, OR₂₅₅, OR₂₅₆, OR₂₅₇, OR₂₅₈, OR₂₅₉, OR₂₆₀, OR₂₆₁, OR₂₆₂, OR₂₆₃, OR₂₆₄, OR₂₆₅, OR₂₆₆, OR₂₆₇, OR₂₆₈, OR₂₆₉, OR₂₇₀, OR₂₇₁, OR₂₇₂, OR₂₇₃, OR₂₇₄, OR₂₇₅, OR₂₇₆, OR₂₇₇, OR₂₇₈, OR₂₇₉, OR₂₈₀, OR₂₈₁, OR₂₈₂, OR₂₈₃, OR₂₈₄, OR₂₈₅, OR₂₈₆, OR₂₈₇, OR₂₈₈, OR₂₈₉, OR₂₉₀, OR₂₉₁, OR₂₉₂, OR₂₉₃, OR₂₉₄, OR₂₉₅, OR₂₉₆, OR₂₉₇, OR₂₉₈, OR₂₉₉, OR₃₀₀, OR₃₀₁, OR₃₀₂, OR₃₀₃, OR₃₀₄, OR₃₀₅, OR₃₀₆, OR₃₀₇, OR₃₀₈, OR₃₀₉, OR₃₁₀, OR₃₁₁, OR₃₁₂, OR₃₁₃, OR₃₁₄, OR₃₁₅, OR₃₁₆, OR₃₁₇, OR₃₁₈, OR₃₁₉, OR₃₂₀, OR₃₂₁, OR₃₂₂, OR₃₂₃, OR₃₂₄, OR₃₂₅, OR₃₂₆, OR₃₂₇, OR₃₂₈, OR₃₂₉, OR₃₃₀, OR₃₃₁, OR₃₃₂, OR₃₃₃, OR₃₃₄, OR₃₃₅, OR₃₃₆, OR₃₃₇, OR₃₃₈, OR₃₃₉, OR₃₄₀, OR₃₄₁, OR₃₄₂, OR₃₄₃, OR₃₄₄, OR₃₄₅, OR₃₄₆, OR₃₄₇, OR₃₄₈, OR₃₄₉, OR₃₅₀, OR₃₅₁, OR₃₅₂, OR₃₅₃, OR₃₅₄, OR₃₅₅, OR₃₅₆, OR₃₅₇, OR₃₅₈, OR₃₅₉, OR₃₆₀, OR₃₆₁, OR₃₆₂, OR₃₆₃, OR₃₆₄, OR₃₆₅, OR₃₆₆, OR₃₆₇, OR₃₆₈, OR₃₆₉, OR₃₇₀, OR₃₇₁, OR₃₇₂, OR₃₇₃, OR₃₇₄, OR₃₇₅, OR₃₇₆, OR₃₇₇, OR₃₇₈, OR₃₇₉, OR₃₈₀, OR₃₈₁, OR₃₈₂, OR₃₈₃, OR₃₈₄, OR₃₈₅, OR₃₈₆, OR₃₈₇, OR₃₈₈, OR₃₈₉, OR₃₉₀, OR₃₉₁, OR₃₉₂, OR₃₉₃, OR₃₉₄, OR₃₉₅, OR₃₉₆, OR₃₉₇, OR₃₉₈, OR₃₉₉, OR₄₀₀, OR₄₀₁, OR₄₀₂, OR₄₀₃, OR₄₀₄, OR₄₀₅, OR₄₀₆, OR₄₀₇, OR₄₀₈, OR₄₀₉, OR₄₁₀, OR₄₁₁, OR₄₁₂, OR₄₁₃, OR₄₁₄, OR



2/

WO 02/000773 A3 ~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~

OFFICES DE SU, CH, CG, CL, CH, CA, CN, DK, IL,
 KR, NL, SE, SI, TD, TT.

Verfasser:

— mit internationaler Recherchebericht

(23) Veröffentlichung des internationalen
 Rechercheberichts: 18. Juli 2002

Zur Bildung der Zweiteilungs-Code und der ersten
 Abteilungen wird auf die Erfindungen ("Erfindung" oder
 Code und Abteilungen) am Anfang jeder regulären Ausgabe
 der PCT-Gesetz verwiesen.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



104-69-0000

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

WO 02/000773 A3

(51) Intermittent Potentiostatic Electrode
 NIM 87A, 2/16, R01D 7106, R01B 1C.2

15.2 **CPU 5/22**

(2) Internationality Acknowledged

PCT/JP11/009138

(2) Internationally Agreed Order

DOI: 10.1002/ab.10004

(25) Eierstock ungetraut prachet:

Deutscher

(26) Vorlesungsbuchungssprache

Deutsche

(20) Angaben zur Statistik:

Table 1. *Salmonella* serotypes and their prevalence in the studied samples

100.54 233.6 2. November 2000 (02.11.2000)

Year 2000 (1999-2000)	144
-----------------------	-----

(71) Antwort für die Anwesenheitsliste der Anwesenden
am 17. FEBRUAR 1971, 10.00 - 11.00 Uhr

COMPANIES AND ASSOCIATES

(71) *Anschrift für die Antragsunterlagen zur Aufnahme*
von **LS: UNIVERSITÄT STUTTGART INST.**

T STUTTGART INST.

TUM FOR CHEMISCHE VERFAHRESTECHNIK
 [DE/DE]: D-85349 München, St. 72, 70199 Stuttgart (DE).

VERFAHRESTECHNIK
70199 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder, was

(DR/DI): Awarney 11, 73760 Oa/Admex (DE) ZHANG.

TANG, Chy-Ming (DE/DE): 1154dc/Intercus 11. 69469

19, 70619 Santiago (IDP).

(E1) *Bottle-vogel* (random): AJ, AJ, AM, AT, AJ,

DK, DM, EE, ES, FL, GN, GP, GR, GIL, GM, HR, ILL, ID,

LI, LV, MA, MD, ME, MK, MN, MW, MX, NY, PJ,

HA, CO, US, LZ, VN, YU, ZA, ZW.


(34) Subsidiary organizations (regions): ARIPO-Forum (1986, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 266

germanischen Prägung (AM, A7, B7, KUL KZ, MD, KUL TL, TAO) —————

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMERS AND POLYMER MEMBRANES COVALENTLY CROSS-LINKED BY SULPHINATE ALKYLATION

(54) **Bezeichnung:** KOVALENT VERNETZTE POLYMER UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG[illegible][illegible]

WO 02/000773 A3 

LA, HA, GB, GR, IL, IT, MC, NL, PT, RU, TD,
 (AUST-Patent) (RU) EL, CH, CO, CL, CM, GA, GN, GW, MG,
 MR, NI, SN, TD, TG).

(40) Datum der Veröffentlichung dieser dringenden
 Fassung: 13. Februar 2003

(15) Informationen zur Veröffentlichung:
 siehe PCT Gazette Nr. 07/2003 vom 13. Februar 2003,
 Seite II

Veröffentlicht:
 mit internationalen Rechercheberichten

Zur Erklärung der Zeichenketten-Codes und der anderen
 Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
 Codes and Abbreviations") im Anfang jeder regulären Ausgabe
 der PCT-Gazette verwiesen.

(80) Veröffentlichungsdatum des internationalen
 Rechercheberichts: 18. Juli 2002

WO 02/001773

PCT/JP01/05326

KOVALENT VERNETZTE POLYMERE UND POLYMERMEMBRANEN VIA SULFINATALKYLIERUNG

BESCHREIBUNG

Stand der Technik

Der Autor dieser Patentanmeldung hat ein neues Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Ionomermembranen entwickelt, das beruht auf einer Alkylierungsreaktion von Sulfinatgruppen enthaltenden Polymeren, Polymerblends und Polymer(blend)membranen (J. Kerres, W. Cui, W. Schuurberger: "Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten", Deutsches Patent 196 22 337.7 (Anmeldung vom 4. 6. 1996), Deutsches Patentamt (1997) "Reticulation de Matériaux Thermoplastiques Industriels Modifiés", Französisches Patent F 97 06706 vom 30.05.1997). Vorteil des kovalenten Netzwerks ist seine Hydrolysebeständigkeit auch bei höheren Temperaturen. Nachteil der in der obigen Erfindung beschriebenen ionenleitfähigen, kovalent vernetzten Polymere und Polymerblends ist es, daß bei der Alkylierung der Sulfinatgruppen während der Membranbildung ein hydrophobes Netzwerk entsteht, das mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente, beispielsweise einem sulfonierten Polymer Polymer-SO₃Me z. T. unverträglich ist, so daß eine inhomogene Polymer(blend)morphologie generiert wird, die die mechanische Stabilität herabsetzt (Verbrüchung bei Austrocknung!) und die auch eine vollständige Vernetzung wegen partieller Entmischung von Sulfinatphase und Sulfonatphase verhindert.

Beschreibung

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, bei denen die kovalent vernetzte Polymer(blend)komponente mit der ionenleitfähigen Polymer(blend)komponente gut verträglich ist.

Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei wird eine Polymerlösung hergestellt, welche Polymere enthält, die folgende funktionelle Gruppen enthalten:

- Sulfinatgruppen -SO₂Me
 - Sulfonchloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauschergruppen
- Außerdem wird der Polymerlösung ein bi- oder oligofunktionaler Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer NHR-

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 02/060773

PCT/JP01/05625

2

(CH₃)₂NHR zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfonatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfatalkoxydgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzlers. Während der so die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Kationenaustauschergruppen in Kationenaustauschergruppen hydrolysiert.

In Abb. 1 ist die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfokloniertem Polymer und sulfiniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfonat- als auch Sulfatalkoxydgruppen enthält.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- -SO₃M und/oder POM₂ und/oder -COM (M=Hal (F, Cl, Br, I, OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl)
- Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer-SO₃-Y-SO₃-Polymer
 - gegebenenfalls:
 - b) Polymer-SO₃-Y'-NR-SO₃-Polymer
 - c) Polymer-SO₃-NR-Y''-NR-SO₃-Polymer

Nach der Hydrolyse:

- -SO₃M-, -PO₃M₂-, -COOM-Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfonatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Kationenaustauscherpolymeren wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfonaten. Durch die gezielte Einbringung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymer Netzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

WO 02/08773

PCT/EP01/0526

Anwendungsbeispiele

Im folgenden soll die Erfindung durch zwei Beispiele näher erläutert werden. Die Massen/Volumina der eingesetzten Komponenten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

1. Vorgehensweise zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq $\text{SO}_2\text{Cl/g}$) und PSUSO_2Li (IEC=1,95 meq $\text{SO}_2\text{Li/g}$) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Dihydrobutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerollt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolisiert/waschbehandelt.

2. Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Tab. 1: Eingesetzte Mengen der Reaktanten und Charakterisierungsergebnisse

Membran	NMP [g]	PSU- SO_2Cl [g]	PSU- SO_2Li [g]	Vernetzer [ml]	IEC [meq/g]	Quellung [%]	$\text{R}_{90} \text{H}^+$ [Osm]
wz10	10	1	1	0,3	0,2	19,3	337,6
wz13	10	1	0,4	0,12	0,85	18,3	15,2
wz14	10	1	0,3	0,09	0,56	8,6	62,6
wz15	10	1	0,2	0,06	0,7	13	36,14
wz16	10	1*	1*	0,3	0,75	11,7	31,6

* 2 SO_2Cl -Gruppen pro PSU-Wiederholungseinheit

WO 02/080773

PCT/EP01/0524

Teil 2 der Anmeldung:

KOVALENT VERNETZTE KOMPOSITMEMBRANEN

STAND DER TECHNIK

Die der vorliegenden Zusatzmeldung zugrunde liegende Erfindung betrifft eine Weiterbildung bzw. Alternative zur deutschen Patentsatzanmeldung DE 10024575.7 (Kovalent vernetzte Polymere und Polymermembranen via Sulfonatalkylierung). Auf den Inhalt dieser früheren deutschen Anmeldung DE 10024575.7 wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Den Produkten bzw. Verfahren nach dieser vorerwähnten Stammanmeldung haften jedoch folgende Nachteile an:

Membranen, die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, benötigen für den Betrieb in der Wasserstoffbrennstoffzelle immer noch befeuchtete Gase. Befeuchtet man die Gase nicht, trocknet die Membran aus und die Protonenleitfähigkeit nimmt sehr stark ab.

Zur Lösung dieses Problems wird bei der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagen, insbesondere in ein kovalentes Netzwerk nach der Stammanmeldung funktionalisierte und nicht funktionalisierte Gerüst- und Schichtsilikate hinzuzugeben.

In der Stammanmeldung ist lediglich beschrieben, daß Polymere in das kovalente Netzwerk eingebaut werden. Bei der Verwendung von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wurde überraschend festgestellt, daß die an das Schicht- und/oder Gerüstsilikat gebundenen niedermolekulare funktionelle Gruppen tragenden Verbindungen, während des Einsatzes der Membran, besonders im Anwendungsfall der Wasserstoffbrennstoffzelle, nicht oder nur mäßig ausgetragen werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Konzentration an ionenleitenden Gruppen innerhalb des kovalenten Netzwerkes, ohne daß dabei wie sonst üblich sich die mechanischen Eigenschaften der Membran sehr stark verschlechtern (Versprödung oder starke Quellung). Es ist im Extremfall sogar dadurch möglich auf den Einsatz von eingeschlossenen ionenleitenden Polymeren im kovalenten Netzwerk vollständig zu verzichten. Die Ionenleitung findet dann ausschließlich über die funktionellen Gruppen tragenden Silikate statt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurde somit das Problem der Austrocknung der Membranen und der beschränkten Anzahl der ionenleitenden Gruppen innerhalb der Membran zu einem nicht unerheblichen Teil entschärft.

WO 02/00773

PCT/JP01/05326

5

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue kovalent vernetzte Polymere/Membranen bereitzustellen, die auch im Betrieb mit nicht oder nur gering befeuchteten Gasen eine Protonenleitfähigkeit besitzen. Darüber hinaus ist es eine weitere Aufgabe niedermolekulare funktionalisierte Verbindungen so in das kovalente Netzwerk gekoppelt an ein Silikat, einzufügen, daß sie über einen technisch anwendbaren Zeitraum in der Membran verbleiben.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Erfindungsbeschreibung:

Der nachfolgende Text nimmt ausdrücklich bezug auf die Stammanmeldung DE10024575.7:

Es wird eine Mischung in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen, hergestellt, welche Polymere und funktionalisierte Gerüst- und/oder Schichtsilikate und gegebenenfalls niedermolekulare Verbindungen enthält.

Die Mischung enthält Polymere und folgende funktionelle Gruppen:

- Sulfonatgruppen SO_2Me (Me = ein oder mehrwertiges Metallkation),
- Sulfonchloridgruppen und/oder andere Vorstufen von Kationenaustauscherguppen.

Außerdem wird der Mischung, vorzugsweise Polymerlösung ein bi- oder oligofunktionaler Alkylierungsvernetzer (typischerweise ein α,ω -Dihalogenalkan) und gegebenenfalls ein sek. Diaminvernetzer $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_n\text{-NHR}$ zugesetzt. Die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken erfolgt während der Membranbildung bei der Abdampfung des Lösungsmittels durch Alkylierung der Sulfonatgruppen und gegebenenfalls Sulfonamidbildung via Reaktion der im Polymer vorhandenen Sulfonhalogenidgruppen mit den sek. Aminogruppen des Diaminvernetzers. Während der an die Membranbildung anschließenden sauren und/oder basischen und/oder neutral wässrigen Nachbehandlung der Membranen werden die Vorstufen der Ionenaustauscherguppierungen zu Ionenaustauscherguppen hydrolysiert bzw. oxidiert.

In Abb. 1 ist beispielhaft die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei Blends aus sulfonchloriertem Polymer und sulfoniertem Polymer schematisch dargestellt, in Abb. 2 die Ausbildung der kovalenten Vernetzungsbrücken bei einem Polymer, das sowohl Sulfonat- als auch Sulfonchloridgruppen enthält.

WO 02/000773

PC/D/E/P/1/US/26

6

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus Polymeren, mit folgenden funktionellen Gruppen:

Nach der Membranherstellung, vor der Hydrolyse:

- SO_2M und/oder POM_2 und/oder COM ($\text{M}=\text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR_2 ; $\text{R}=\text{Alkyl}$, Hydroxyalkyl, Aryl)
 - Vernetzungsbrücken:
 - a) Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y-SO}_2$ -Polymer
- gegebenenfalls:
- b) Polymer- $\text{SO}_2\text{-Y-NR-SO}_2$ -Polymer
 - c) Polymer- $\text{SO}_2\text{-NR-Y-NR-SO}_2$ -Polymer

Nach der Hydrolyse:

- $-\text{SO}_3\text{M}$ -, $-\text{PO}_3\text{M}_2$ -, $-\text{COOM}$ -Gruppen
- o. g. Vernetzungsbrücken

Durch die kovalente Vernetzung der Sulfonatpolymere im Gemisch mit Vorstufen von Ionenaustauscherpolymeren, besonders Kationenaustauscherpolymeren, in Anwesenheit von funktionalisierten Schicht- und/oder Gerüstsilikaten wird eine bessere Vermischung der Blendphasen und damit auch ein höherer Vernetzungsgrad erreicht, was sich in einer besseren mechanischen Stabilität des resultierenden Polymerfilms äußert, verglichen mit kovalent vernetzten Polymer(blend)filmen aus Kationenaustauscherpolymeren und polymeren Sulfonaten. Durch die gezielte Einbeziehung einer aminogruppenhaltigen Vernetzungskomponente, die mit den Vorstufen der Kationenaustauschergruppen reagiert, in das Polymernetzwerk wird eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt.

Durch den Einbau von funktionalisierten Gerüst- und/oder Schichtsilikaten in das kovalente Netzwerk während der Membranbildung wird die Wasserhafterfähigkeit der Membran erhöht. Die funktionellen Gruppen, die aus der Oberfläche des funktionalisierten Gerüst- oder Schichtsilikates herausragen verändern zudem die Eigenschaften der Membran entsprechend ihrer Funktionalität.

Beschreibung des anorganischen Füllstoffes:

Ist der anorganische aktive Füllstoff ein Schichtsilikat, so ist er auf der Basis von Montmorillonit, Smectit, Illit, Sepiolit, Palygorskit, Muscovit, Allevardit, Amesit, Hectorit, Talkum, Fluohectorit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Stevensit, Bentonit, Glümmert, Vermiculit, Fluorvermiculit, Halloysit, Fluor enthaltende synthetische Talkumtypen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Schichtsilikate. Das

WO 02/00773

PCT/EP01/0526

7

Schichtsilikat kann delaminiert oder pillartiert sein. Besonders bevorzugt wird Montmorillonit.

Der Gewichtsanteil des Schichtsilikates kann allgemein von 1 bis 80 Prozent betragen, besonders von 2 bis 30 Gew. % und speziell von 5 bis 20% Gew. .

Ist der funktionalisierte Füllstoff, besonders Zeolithe und Vertreter der Beidelittrreihe und Bentonite, die einzige ionenleitende Komponente, so ist sein Gewichtsanteil allgemein zwischen 5 bis 80%, besonders zwischen 20 und 70% und speziell im Bereich von 30 bis 60% Gew. .

Beschreibung des funktionalisierten Schichtsilikates:

Unter einem Schichtsilikat versteht man im allgemeinen Silikate, in welchen die SiO_4 -Tetraeder in zweidimensionalen unendlichen Netzwerken verbunden sind. (Die empirische Formel für das Anion lautet $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$). Die einzelnen Schichten sind durch die zwischen ihnen liegenden Kationen miteinander verbunden, wobei meistens als Kationen Na, K, Mg, Al oder/und Ca in den natürlich vorkommenden Schichtsilikaten vorliegen.

Unter einem delaminierten funktionalisierten Schichtsilikat sollen Schichtsilikate verstanden werden, bei welchen durch Umsetzung mit sogenannten Funktionalisierungsmitteln die Schichtabstände zunächst vergrößert werden.

Die Schichtdicken derartiger Silikate vor der Delaminierung betragen üblicherweise von 5 bis 100 Angström, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 8 bis 20 Angström. Zur Vergrößerung der Schichtabstände (Hydrophobierung) werden die Schichtsilikate (vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Komposite) mit sogenannten funktionalisierenden Hydrophobierungsmitteln umgesetzt, welche oft auch als Oniumionen oder Oniumsalze bezeichnet werden.

Die Kationen der Schichtsilikate werden durch organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel ersetzt, wobei durch die Art des organischen Restes die gewünschten Schichtabstände eingestellt werden können, die sich nach der Art des jeweiligen funktionalisierenden Moleküls oder Polymeren, welches in das Schichtsilikat eingebaut werden soll, richten.

Der Austausch der Metallionen oder der Protonen kann vollständig oder teilweise erfolgen. Bevorzugt ist ein vollständiger Austausch der Metallionen oder Protonen.

Die Menge der austauschbaren Metallionen oder Protonen wird üblicherweise in

WO 02/000773

PCT/JP01/0526

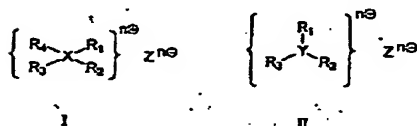
3

Milläquivalent (meq) pro 1 g Gerüst- oder Schichtsilikat angegeben und als Ionenaustauscherkapazität bezeichnet.

Bevorzugt sind Schicht- oder Gerüstsilikate mit einer Kationenaustauscherkapazität von mindestens 0,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,3 meq/g.

Geeignete organische funktionalisierende Hydrophobierungsmittel leiten sich von Oxonium-, Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumkationen ab, welche einen oder mehrere organische Reste tragen können.

Als geeignete funktionalisierende Hydrophobierungsmittel seien solche der allgemeinen Formel I und/oder II genannt:



Wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R1, R2, R3, R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen geradketigen verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 C-Atomen, welcher gegebenenfalls mindestens eine funktionelle Gruppe trägt oder 2 der Reste miteinander verbunden sind, insbesondere zu einem heterocyclischen Rest mit 5 bis 10 C-Atomen besonders bevorzugt mit einem und mehr N-Atomen.

X für Phosphor oder Stickstoff, oder Kohlenstoff

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

n für eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 und

Z für eine Anion steht.

Geeignete funktionelle Gruppen sind Hydroxyl-, Nitro- oder Sulfogruppen, wobei Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen besonders bevorzugt sind. Ebenso sind besonders bevorzugt Sulfochlorid- und Carbonsäurechloride.

WO 02/090773

PCT/EP01/05926

Geeignete Anionen Z leiten sich von Protonen liefernden Säuren, insbesondere Mineralsäuren ab, wobei Halogene wie Chlor, Brom, Fluor, Iod, Sulfat, Sulfonat, Phosphat, Phosphonat, Phosphit und Carboxylat, insbesondere Acetat bevorzugt sind. Die als Ausgangsstoffe verwendeten Schichtsilikate werden in der Regel in Form einer Suspension umgesetzt. Das bevorzugte Suspensionsmittel ist Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit Alkoholen, insbesondere niederen Alkoholen mit bis 3 Kohlenstoffatomen. Ist das funktionalisierende Hydrophobierungsmittel nicht wasserlöslich, so wird das Lösungsmittel bevorzugt indem es sich löst. Besonders ist dies dann ein aprotisches Lösungsmittel. Weitere Beispiele für Suspensionsmittel sind Ketone und Kohlenwasserstoffe. Gewöhnlich wird ein mit Wasser mischbares Suspensionsmittel bevorzugt. Bei der Zugabe des Hydrophobierungsmittels zum Schichtsilikat tritt ein Ionenaustausch ein, wodurch das Schichtsilikat überlicherweise aus der Lösung ausfällt. Das als Nebenprodukt des Ionenaustauschs entstehende Metallsalz ist vorzugsweise wasserlöslich, so daß das hydrophobierte Schichtsilikat als kristalliner Feststoff durch z.B. Abfiltrieren abgetrennt werden kann. Der Ionenaustausch ist von der Reaktionstemperatur weitgehend unabhängig. Die Temperatur liegt vorzugsweise über dem Kristallisationspunkt des Mediums und unter seinem Siedepunkt. Bei wässrigen Systemen liegt die Temperatur zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C.

Für Kationen- und Anionenaustauscherpolymer sind Alkylammoniumionen bevorzugt, besonders dann wenn als funktionelle Gruppe zusätzlich noch ein Carbonsäurechlorid oder Sulfonsäurechlorid an demselben Molekül vorhanden ist. Die Alkylammoniumionen sind über übliche Methylierungsreagenzien, wie Methyljodid erhältlich. Geeignete Ammoniumionen sind omega-Aminocarbonsäuren, besonders bevorzugt sind omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren. Die omega-Aminoarylsulfonsäuren und die omega-Alkylaminosulfonsäuren sind erhältlich mit üblichen Mineralsäuren, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder aus Methylierungsreagenzien wie Methyljodid.

Weitere bevorzugte Ammoniumionen sind Pyridin- und Laurylammoniumionen. Nach der Hydrophobierung weisen die Schichtsilikate im allgemeinen einen Schichtabstand von 10 bis 50 Angström, vorzugsweise von 13 bis 40 Angström auf. Das hydrophobierte und funktionalisierte Schichtsilikat wird von Wasser durch Trocknen befreit. Im allgemeinen enthält das so behandelte Schichtsilikat noch einen

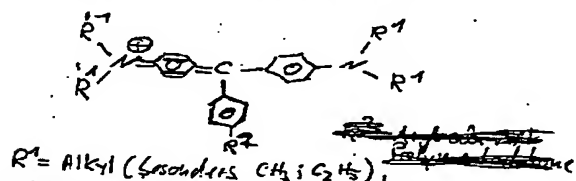
WO 02/00773

PCT/EP02/05284

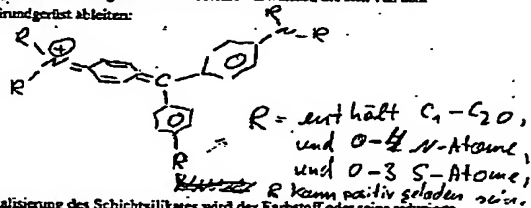
10

Restwassergehalt von 0-5 Gew. % Wasser. Anschließend kann das hydrophobisierte Schichtsilikat als Suspension in einem möglichst wasserfreien Suspensionsmittel mit den erwünschten Polymeren gemischt werden und zu einer Membran weiterverarbeitet werden.

Eine speziell bevorzugte Funktionalisierung der Gerüst- und/oder Schichtsilikate erfolgt allgemein mit modifizierten Farbstoffen oder deren Vorstufen, besonders mit Triphenylmethanfarbstoffen. Sie haben die allgemeine Formel:



In der vorliegenden Erfindung werden Farbstoffe verwendet, die sich von dem folgenden Grundgerüst ableiten:



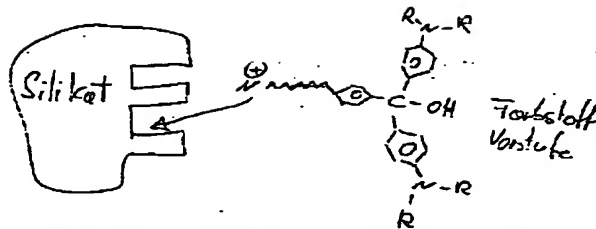
Zur Funktionalisierung des Schichtsilikates wird der Farbstoff oder seine reduzierte Vorstufe in einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Tetrahydrofuran, DMAc, NMP) zusammen mit dem Silikat ausreichend in einem Gefäß gerührt. Nach ca. 24 Stunden ist der Farbstoff bzw. die Vorstufe in die Kavitäten des Schichtsilikates interkaliert. Die Interkalation muß von der Art sein, daß die ionenleitende Gruppe an der Oberfläche des Silikatpartikels sich befinden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den Vorgang.

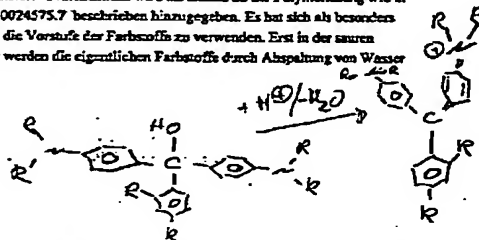
WO 02/06773

PCT/EP01/0626

11



Das so funktionalisierte Schichtsilikat wird als Zusatz zu der Polymerlösung wie in Anmeldung DE10024575.7 beschrieben hinzugegeben. Es hat sich als besonders günstig erwiesen die Vorstufe des Farbstoffs zu verwenden. Erst in der sauren Nachbehandlung werden die eigentlichen Farbstoffe durch Abspaltung von Wasser gebildet.



Im Falle der Triphenylmethanfarbstoffe wurde dabei überraschend festgestellt, daß eine Protonenleuchtungs in den daraus hergestellten Membranen unterstützt wird. Ob es sich sogar um eine wasserfreie Protonenleuchtungs handelt kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden. Sind die Farbstoffe nicht an das Silikat gebunden, liegen sie also in freier Form in der Membran vor, so werden sie bereits nach kurzer Zeit mit dem Reaktionswasser in der Brennstoffzelle ausgeglichen.

Erfindungsgemäß werden die Sulfonatgruppen enthaltenden Polymermischungen aus der oben angeführten Stammanzeigung, besonders bevorzugt die thermoplastischen funktionalisierten Polymere (Ionomere) zu der Suspension der hydrophobisierten

WO 02/06173

PCT/JP01/0526

12

Schichtsilikate gegeben. Dies kann in bereits gelöster Form erfolgen oder die Polymere werden in der Suspension selbst in Lösung gebracht. Allgemein ist der Anteil der Schichtsilikate zwischen 1 und 70 Gew.%. Besonders zwischen 2 und 40 Gew. % und speziell zwischen 5 und 15 Gew. %.

Eine weitere Verbesserung gegenüber der Stammanmeldung ist die zusätzliche Einmischung von Zirkonylchlorid ($ZrOCl_2$) in die Membranpolymerlösung und in die Kavitäten der Schicht- und/oder Gerüstsilikate. Erfolgt die Nachbehandlung der Membran in Phosphorsäure, so fällt in unmittelbarer Nähe des Silikatkorner in der Membran schwerlösliches Zirkonphosphat aus. Zirkonphosphat zeigt im Betrieb der Brennstoffzelle eine Eigenprotonenleitfähigkeit. Die Protonenleitfähigkeit funktioniert über die Bildung der Hydrogenphosphate als Zwischenschritte und ist Stand der Technik. Das gezielte Einbringen in direkter Nähe eines Wasserspeichers (Silikate) ist neu.

1. Ausführungsbeispiel zur Membranherstellung

Sulfochloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO_2Cl/g) und $PSUSO_2Li$ (IEC=1,95 meq SO_2Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Triphenylmethanfarbstoff funktionalisierter Montmorillonit werden in N-Methylpyrrolidinon (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Dioctan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerollt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Wasser von der Glasplatte abgelöst und zuerst in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02/000773

PCT/EP01/00265

13

2. Ausführungsbeispiel

Sulfchloriertes PSU Udel® (IEC=1,2 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) und mit α,ω -Aminoalkylsulfchlorid behandelter Montmorillonit (mit nach außen zeigender Sulfchlorid-Gruppe) werden in N-Methylpyrrolidin (NMP) aufgelöst. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast und wie in Beispiel 1 zu einer Membran verarbeitet.

Diese Membran hat nach der Nachbehandlung einen höheren IEC als die Kontrolle ohne das funktionalisierte Schichtsilikat.

3. Ausführungsbeispiel

Sulfchloriertes PSU Udel® (IEC=1,8 meq SO₂Cl/g) und PSUSO₂Li (IEC=1,95 meq SO₂Li/g) (Polymerstrukturen siehe Abb. 2) und mit Zirkonylchlorid behandelter Montmorillonit werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst.

Die Auflösung findet in folgender Reihenfolge statt: Zuerst wird Montmorillonit K10 in DMSO suspendiert und mit 10%Gew. Zirkonylchlorid bezogen auf die Gesamtmembranmenge versetzt. Danach werden die anderen Polymerkomponenten hinzugegeben. Danach wird zur Lösung der Vernetzer α,ω -Diodbutan gegeben. Man rührt 15 Minuten. Danach wird die Lösung filtriert und entgast. Ein dünner Film der Polymerlösung wird auf einer Glasplatte ausgerakelt. Die Glasplatte wird in einen Vakuumtrockenschrank gelegt, und bei Temperaturen von 80-130°C wird das Lösungsmittel bei einem Unterdruck von 700 bis schließlich 15 mbar abgezogen. Der Film wird dem Trockenschrank entnommen und abgekühlt. Der Polymerfilm wird unter Phosphorsäure von der Glasplatte abgelöst und ca. 10 Stunden in Phosphorsäure bei einer Temperatur zwischen 30 und 90°C gelagert und danach gegebenenfalls noch in 10%iger Salzsäure und dann in vollentsalztem Wasser bei Temperaturen von 60 bis 90°C für jeweils 24 Stunden hydrolysiert/nachbehandelt.

WO 02/06773

PCT/EP01/05224

ANSPRÜCHE

von Teil 1 = 10024575.1

1. Kovalent vernetztes Polymer oder kovalent vernetzte Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren, die die folgenden funktionellen Gruppen tragen können ($M = \text{Hal}$ (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (Me=B, Li, Na, K, Cs oder andere Metakationen oder Ammoniumkationen):
 - a) Vorhanden von Kationenaustauschergruppen; SO₃M und/oder POM₃ und/oder COM
 - b) Sulfonatgruppen SO₃Me
 und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
 - a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfonatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=-(CH₂)_x; -Arylen-; -(CH₂)_x-Arylen-; CH₂-Arylen-CH₂, x=3-12); Polymer-SO₃-Y-SO₃-Polymer und/oder
 - b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_x-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfonatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₃M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃-(CH₂)_x-NR-SO₃-Polymer und/oder
 - c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_x-NHR, die mit SO₃Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₃-NR-(CH₂)_x-NR-SO₃-Polymer
2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
 - a) einem Polymer mit wenigstens SO₃M-Gruppen
 - b) einem Polymer mit wenigstens SO₃Me-Gruppen
3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO₃M-Gruppen und SO₃Me-Gruppen.
4. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die funktionellen Gruppen tragende Grundpolymer

WO 00/06773

FCT/XP000006

15

oder die die funktionellen Gruppen tragenden Grundpolymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyethersulfonsulfone, Polyethersulfonsulfone, Polyethersulfonsulfone, Polyphenylsulfone, Polydiphenylsulfone, Polyphenylsulfone oder Copolymere sind, die mindestens eine dieser Komponenten enthalten.

5. Kovalent und/oder ionisch vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundpolymere folgende Polymere bevorzugt sind: Polysulfone, Polyphenylsulfone oder andere lithierbare Polymere.

6. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer bevorzugt werden:
 $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_x-\text{Hal}$ oder $\text{Hal}-\text{CH}_2-\text{Phenyl}-\text{CH}_2-\text{Hal}$ ($x=3-12$, Hal=F, Cl, Br, I).

7. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SO_3M - und/oder POM_2 - und/oder COM -Gruppen des Polymer(s) der Polymer(blend)membran durch folgende Nachbehandlung(en) zu den jeweiligen Kationen austauschbaren Gruppen SO_3M und/oder POM_2 und/oder COM ($\text{M}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ oder andere Metallkationen oder Ammoniumkationen) hydrolysiert werden:

- a) in 1 bis 50 Gew.-%iger wässriger Lösung bei $T=\text{RT}-95^\circ\text{C}$
- b) in vollentsalztem Wasser bei $T=\text{RT}-95^\circ\text{C}$
- c) in 1 bis 50 Gew.-%iger wässriger Mineralsäure bei $T=\text{RT}-95^\circ\text{C}$
- d) in vollentsalztem Wasser bei $T=\text{RT}-95^\circ\text{C}$

Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

8. Verfahren zur Herstellung von kovalent vernetzten Polymeren, Polymerblends oder Polymerblendmembranen nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere gleichzeitig oder nacheinander in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, das ausgewählt ist aus N,N-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfon, aufgelöst werden, danach der Vernetzer zugegeben wird, danach der Vernetzer durch Röhren in der Polymerlösung homogen verteilt wird, danach die Polymerlösung filtriert wird, danach die Polymerlösung zersetzt wird, danach die Polymerlösung als dünner Film auf einer Unterlage (Glasplatte, Metallplatte, Gewebe, Vlies etc.) gespreitet wird, danach das Lösungsmittel durch Erhitzen auf 80 bis 130°C und/oder durch Anlegen von Unterdruck oder im Umhüllrockner entfernt wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst wird, danach der Polymerfilm gegebenenfalls nachbehandelt wird.

WO 02/060773

PC/EZPOL/5526

16

- a) in 1 bis 50 Gew.-%iger wässriger Lauge bei T=RT bis 95°C
 - b) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
 - c) in 1 bis 50 Gew.-%iger wässriger Mineralsäure bei T=RT bis 95°C
 - d) in vollentsalztem Wasser bei T=RT bis 95°C
- Dabei kann ggf. einer oder mehrere der Nachbehandlungsschritte ausgelassen werden.

- 9. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 zur Gewinnung von Energie auf elektro-chemischen Weg.
- 10. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H₂- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.
- 11. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in elektrochemischen Zellen.
- 12. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in sekundären Batterien.
- 13. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Elektrolysezellen.
- 14. Verwendung der Membranen nach den Ansprüchen 1-8 in Membranprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

WO 02/000773

PCT/JP01/05215

ANSPRÜCHE

17

von Teil 2

1. Kovalent vernetzter Korpusit oder kovalent vernetzte Korpusit-Polymermembran, bestehend aus einem oder mehreren Polymeren und Gertis- und/oder Schichtsilikaten. Die Gertis- und/oder Schichtsilikate können sowohl funktionalisiert, als auch nicht funktionalisiert vorliegen.
Die Polymere sind gekennzeichnet, dadurch daß sie die folgenden funktionellen Gruppen tragen können (M=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R=Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl; (M=H, Li, Na, K, Cs oder andere Metallkationen oder Ammoniumkationen):
 - a) Vorstufen von Kationenaustauscherguppen: SO₂M und/oder POM₂ und/oder COM
 - b) Sulfatgruppen SO₃Me
und die mittels folgenden organischen Verbindungen kovalent vernetzt sein können:
 - a) di- tri- oder oligofunktionellen Halogenalkanen oder Halogenaromaten, die mit Sulfatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind (Y=Vernetzungsbrücke, X=Hal (F, Cl, Br, I), OR, Y=(CH₂)_x; -Arylen-; -(CH₂)_x-Arylen-; CH₂-Arylen-CH₂, x=3-12): Polymer-SO₂-Y-SO₂-Polymer und/oder
 - b) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Hal-(CH₂)_x-NHR, die auf der einen Seite (Hal-) mit Sulfatgruppen SO₃Me zur Reaktion gebracht worden waren, und auf der anderen Seite (-NHR) mit SO₂M-Gruppen, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₂-(CH₂)_x-NR-SO₂-Polymer und/oder
 - c) Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: NHR-(CH₂)_x-NHR, die mit SO₃Me-Gruppen zur Reaktion gebracht worden waren, wodurch im Polymer/im Polymerblend/in der Polymermembran folgende Vernetzungsbrücken vorhanden sind: Polymer-SO₂-NR-(CH₂)_x-NR-SO₂-Polymer
2. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus folgenden Polymeren zusammengesetzt ist:
 - a) einem Polymer mit wenigstens SO₃M-Gruppen
 - b) einem Polymer mit wenigstens SO₃Me-Gruppen
3. Kovalent vernetzter Polymerblend oder Polymerblendmembran nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem Polymer besteht, das folgende Gruppen enthält: SO₃M-Gruppen und SO₃Me-Gruppen.

WO 02/06773

1/2

PCT/JP01/05325

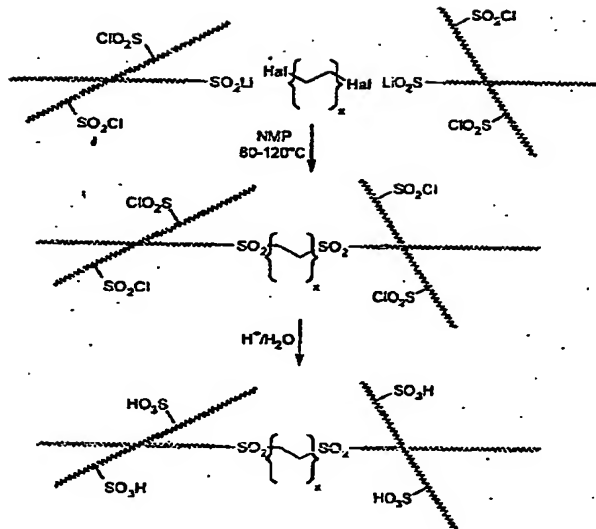


Abb. 1: Kovalente Vernetzung eines Polymersulfat-Polymersulfonchlorid-Blend mit einem α,ω -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Blend

WO 02/08772

2/2

PCT/JP01/05926

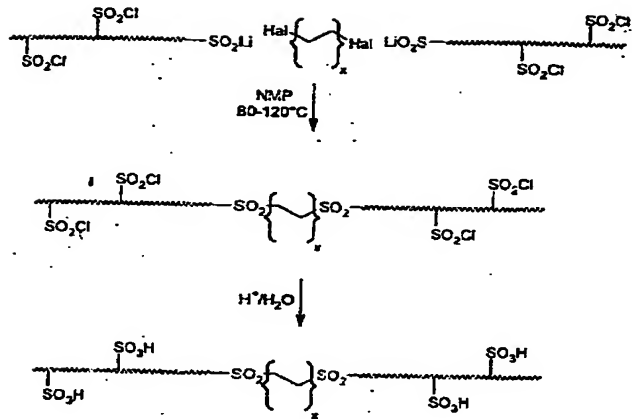


Abb. 2: Kovalente Vernetzung eines Polymers, das Sulfinat- und Sulfochlorid-Gruppen enthält, mit einem α,ω -Dihalogenalkan, und nachfolgende Hydrolyse zum kovalent vernetzten Polymersulfonsäure-Ionomeren

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Patent Cooperation Treaty No. PCT/EP 01/05826
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03B 22 H01B 10 H01M 16 B01D 71/06 H01B 12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELD SEARCHES IPC 7 C03B 22 H01B 10 H01M 16		
Classification according to the International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
Documents identified from the International Search Report to the extent that such documents are included in the field searches		
Documents identified from the International Search Report to the extent that such documents are included in the field searches		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant prior art	Relevant to claim 1st
X	WO 99 28292 A (ARMAUD MICHEL ; UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOQUETTE YVES () 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-66	1
X	WO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ; VICTREX INC LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMPISH D) 23 March 2000 (2000-03-23) claims 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU XAVIER ET AL) 4 July 1995 (1995-07-04) claims 1-12	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the classification of part C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: (X) Document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance (Y) Document published on or after the International filing date (Z) Document which was filed in the international phase of the patent process or which is otherwise related to the international phase of the patent process (W) Document published on or after the international filing date but which does not contain any claim (U) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (V) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (T) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (S) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (R) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (Q) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (P) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (O) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (N) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (M) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (L) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (K) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (J) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (I) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (H) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (G) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (F) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (E) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (D) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (C) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (B) Document published after the international filing date but which does not contain any claim (A) Document published after the international filing date but which does not contain any claim		
Date of the actual completion of the international search: 13 March 2002		Date of mailing of the international search report: 21/03/2002
Search and issuing agency of the ISA: European Patent Office, P.O. Box 1, 4800 The Hague, The Netherlands Tel. +31-70-350-3500, Telex 31 401 401, Fax +31-70-350-3500		Authorised officer: Battistig, R

Form PCT/IB/2001 (Amended) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information provided by the applicant

No. of international search reports
PCT/EP 01/05826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent number number(s)	Publication date
WO 9928292	A	10-05-1999	EP 0968181 A1
			WO 9928292 A1
			JP 2002500678 T
			US 2002009635 A1
			MO 9940725 A1
			EP 0971854 A1
WO 0015691	A	23-03-2000	JP 2001527605 T
			AU 5750999 A
			EP 1112301 A1
US 5429759	A	04-07-1995	WO 0015691 A1
			FR 2695131 A1
			AT 156937 T
			CA 2105231 A1
			DE 69313063 D1
			DE 69313063 T2
			EP 0591014 A1
			ES 2105164 T3
			JP 6196016 A

Form PCT/EP 01/05826 (July 1999)

INTERNATION: ER RECHERCHENBEREICHT

PCT/EP 01/05826

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSPUNKTES

IPK 7 C06J5/22 H01J5/10 H01P2/15 B01D17/05 H01B1/12

Beitrag der internationalen Patentkategorie (IPC) oder nach der nationalen Klassifizierung und der PCT

B. RECHENBEREICHTE DERZITE

Rechenbereiche: MONITORING (Klassifizierung und Klassifizierung)

IPK 7 C06J5 B01D H01J H01P

Rechenbereiche oder nach dem internationalen Klassifizierungssystem, wobei diese unter der internationalen Klassifizierung

Rechenbereiche der internationalen Klassifizierungssysteme (Rechenbereiche) (Rechenbereiche) (Rechenbereiche) (Rechenbereiche)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS FREIWILLIG ANGEBOHTENE UNTERLAGEN

Rechnung	Bezeichnung der Veröffentlichung, wobei ebenfalls unter Angabe der in diesem Zusammenhang Teile	Beitrag Anzahl in
I	NO 99 28292 A (ARNDT MICHEL ; UNIV MONTREAL (CA); ACEP INC (CA); CHOCQUETTE TVES () 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-66	1
J	NO 00 15691 A (CHARNOCK PETER ; VICTREX NPS LTD (GB); WILSON BRIAN (GB); KEMPISH D) 23. März 2000 (2000-03-23) Ansprüche 1-35	1
A	US 5 429 759 A (ANDRIEU KAVIER ET AL) 4. Juli 1995 (1995-07-04) Ansprüche 1-12	1-28

☐ 6. Eine Veröffentlichung oder die Fortsetzung des Patents C in

☒ 7. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 8. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 9. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 10. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 11. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 12. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 13. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 14. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 15. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 16. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 17. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 18. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 19. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 20. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 21. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 22. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 23. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 24. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 25. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 26. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 27. Eine Fortsetzung des Patents C

☒ 28. Eine Fortsetzung des Patents C

13. März 2002

21/03/2002

Name und Postadresse der internationalen Patentkategorie
 Rechenbereiche Patent, P.O. Box 10000
 11, rue de la République
 Tel. (41) 22 22 22 22, Fax (41) 22 22 22 22
 Fax (41) 22 22 22 22

Rechenbereiche Patent

Battistig, N

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Prioritätszahl gehören

PCT/EP 01/05826

Im Recherchenbericht angegebenes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Bezeichnung der Prioritätsanmeldung	Datum der Veröffentlichung
WO 9928292	A	10-06-1999	EP 0968181 A1 05-01-2000
			WO 9928292 A1 10-06-1999
			JP 200250578 T 08-01-2002
			US 2002009615 A1 24-01-2002
			WO 9940025 A1 12-08-1999
			EP 0971854 A1 19-01-2000
			JP 2001527505 T 25-12-2001
WO 0015691	A	23-03-2000	AU 5750999 A 03-04-2000
			EP 1112301 A1 04-07-2001
			WO 0015691 A1 23-03-2000
US 5429759	A	04-07-1995	FR 2695131 A1 04-03-1994
			AT 156937 T 15-03-1997
			CA 2105231 A1 02-03-1994
			DE 69313063 D1 18-09-1997
			DE 69313063 T2 11-12-1997
			EP 0591014 A1 06-04-1994
			ES 2105164 T3 16-10-1997
			JP 6196016 A 15-07-1994

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

B 0 1 D 61/42
 B 0 1 D 71/52
 B 0 1 D 71/66
 B 0 1 D 71/68
 C 0 8 J 5/18
 C 0 8 L 87/00
 C 2 5 B 13/08
 H 0 1 M 8/02
 H 0 1 M 10/40

F I

B 0 1 D 61/42
 B 0 1 D 71/52
 B 0 1 D 71/66
 B 0 1 D 71/68
 C 0 8 J 5/18 C E Z
 C 0 8 L 87/00
 C 2 5 B 13/08 3 0 1
 H 0 1 M 8/02 P
 H 0 1 M 10/40 B

テーマコード (参考)

5 H 0 2 9

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, NZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, T J, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

F ターム (参考) 4D006 GA03 GA13 GA18 GA23 GA25 GA41 MA03 MC45X MC47X MC61X
 MC62X MC63X MC71X NA04 NA10 NA41 NA54 NA63 NA64 PC80
 4F071 AA03 AA51 AA62 AA64 AA75 AA78 AH02 AH12 BB02 BC01
 4J002 AA00W AA00X CH07W CH07X CH09W CH09X CN01W CN01X CN03W CN03X
 GD05
 4J031 AA53 AA58 AB04 AC11 AD01 AF08 AF23
 5H026 AA06 BB00 BB10 CX05 EE18 HH05 HH08
 5H029 AJ01 AM16 CJ11 HJ02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.